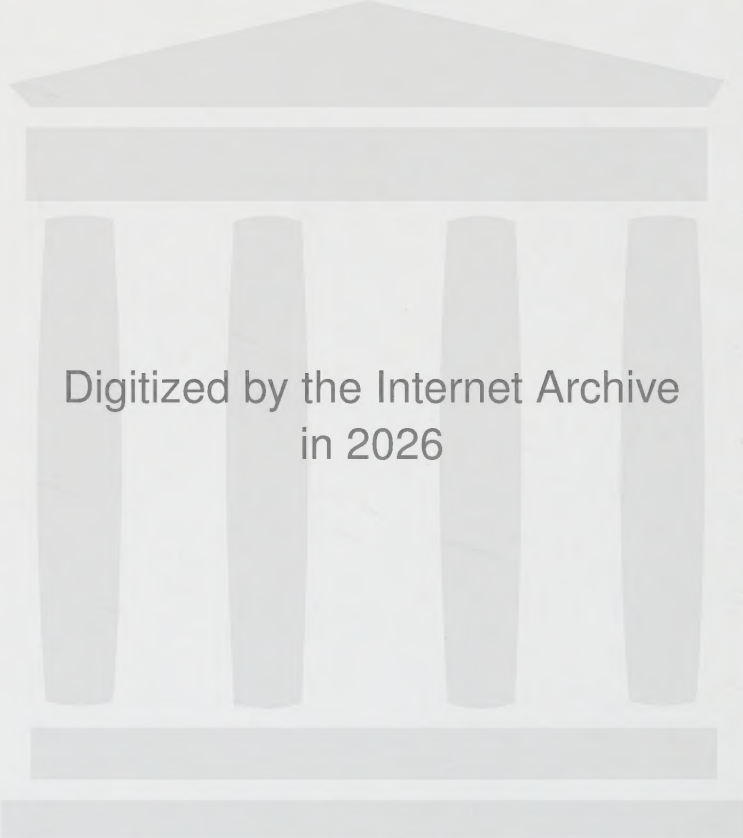


**Versuche über
strahleninduzierte Chemilumineszenz**

Manfred Höfert

2

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0117

**Versuche über
strahleninduzierte Chemilumineszenz**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der
Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Manfred Höfert
Essen

München 1964

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. H. SCHOBER

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 1964



Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. Schober durchgeführt.

Ihm und Herrn Prof. Dr. Hug möchte ich für die Anregung und ständige Unterstützung dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Ebenso möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Schreiber für sein ständiges Interesse, sowie bei meinen Kollegen, den wissenschaftlichen Assistenten des Instituts für Strahlenschutzforschung, für manche fruchtbare Diskussion bedanken.

Die Arbeit: "Versuche über strahleninduzierte Chemilumineszenz" habe ich selbständig und ohne unerlaubte Beihilfe angefertigt. Sämtliche experimentellen Hilfsmittel sind im Text aufgeführt, ein Verzeichnis der benutzten Literatur befindet sich am Schluß der Arbeit.

München im Dezember 1963

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und kurze historische Übersicht	1
II.	Überblick über strahleninduzierte freie Radikale und ihre Bedeutung in Chemie und Strahlenbiologie	4
III.	Eigene Problemstellung	10
IV.	Konstruktion einer Anlage zur Messung kleinster Lichtintensitäten und Beschreibung der übrigen Versuchsanordnung	12
V.	Erste qualitative Versuchsergebnisse mit unge- sättigten Fettsäuren und ihren Estern	29
VI.	Die Autoxydation organischer Verbindungen und ihre Beeinflussung durch ionisierende Strahlung	40
VII.	Weitere Bestrahlungsversuche, Beschreibung der Lu- minescenzabklingkurve und Diskussion der Ergebnisse. Bestimmung des Spektrums der Chemilumineszenz und chemische Beeinflussung der Lichtemission	44
VIII.	Energetische Betrachtung und chemische Deutung der Lumineszenzvorgänge	61
IX.	Zusammenfassung	66
X.	Literaturverzeichnis	67

I. Einleitung und kurze historische Übersicht.

Leuchterscheinungen beim Ablauf chemischer Reaktionen bezeichnet man als Chemilumineszenz mit der Einschränkung, daß reine Temperaturstrahlung ausgeschlossen sein soll. Es wird deshalb manchmal auch anschaulich von "kaltem Licht" gesprochen, obgleich die Einbeziehung nicht sichtbarer Teile des Spektrums in eine allgemeine Definition notwendig ist: Eine chemische Reaktion zeigt Chemilumineszenz, wenn mehr Photonen in einem Spektralbereich ausgesandt werden, als man unter Annahme eines schwarzen Körpers bei der Reaktionstemperatur erwarten sollte.

Im Jahre 1670 beobachtete BRANDT die Chemilumineszenz des weißen Phosphors, die, wie wir heute wissen, durch eine langsame Oxydation hervorgerufen wird. Beschreibungen von Lichterscheinungen im Tier- und Pflanzenreich sind jedoch wesentlich älter und gehen zurück bis auf ARISTOTELES (384-322 v. Chr.) [1,2]*. Einen Zusammenhang zwischen diesen sog. Biolumineszenzen und einer Oxydation deutete BOYLE 1667 an, als er zeigte, daß die Lichtaussendung bei Proben von leuchtendem Holz, faulendem Fisch oder Fleisch nach Entfernung der Luft verschwand [3]. Neben diesen beim Stoffwechsel von Bakterien oder Pilzen auftretenden Lumineszenzen sind in der Natur grünliche oder blaue Leuchterscheinungen beim Glühwürmchen, bei der Feuerfliege und bei vielen Meeresbewohnern bekannt.

Biolumineszenzen haben einen äußerst günstigen Wirkungsgrad (kleiner Energiebedarf bei hoher Lichtausbeute) und wurden in zahlreichen Arbeiten untersucht. Schon 1887 fand DUBOIS, daß es sich um fermentkatalysierte Reaktionen handelt. Er schuf die heutige Terminologie nach der ein Substrat genannt "Luziferin" bei Anwesenheit eines Enzyms "Luziferase" oxydiert wird [4-7]. Da die Lichtemission mit der pro Zeiteinheit umgesetzten Energie zusammenhängt, muß die Intensität der Geschwindigkeit der ablaufenden chemischen Reaktion proportional sein. Dies regte STREHLER und Mitarbeiter an, die Zeitabhängigkeit des Leuchtens von Bakterien zu kinetischen Studien auszunutzen [8]. HUG und Mitarbeiter betrachteten den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz von Leuchtbakterien nach Bestrahlung als Modellfall zur Erfassung der Strahlenwirkung auf die

*Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Reaktionskinetik der Zelle [9] . Trotz eingehender Untersuchungen fehlt es aber bis heute an einer gültigen Theorie, wie und wo beim Ablauf dieser komplexen Reaktionen ein Teil der freiwerdenden Energie in elektronische Anregung von Leuchtzentren eingekoppelt wird [10-12] .

Dies gilt auch für die zuerst von TRAUTZ genauer untersuchten Oxydation-Reduktionsreaktionen der organischen und anorganischen Chemie, die unter Lichtemission ablaufen [13] . Lediglich bei der Oxydation von Calciumsilizid fand KAUTSKY eine Übereinstimmung von Fluoreszenz- und Chemilumineszenzspektrum, so daß der Anregungszustand bekannt war; damit war aber noch nichts über die zur Lichtanregung notwendige Reaktionsenthalpie ausgesagt [14] . Sehr genau erforscht wurde in den späteren Jahren die Lumineszenz bei Pyrogallol, den Grignard-Reagenzien, den Dimethyl-Diakridyliumsalzen sowie bei den Phthalyl-Cyclo-Hydraziden, von denen die bekannteste Substanz das 3-Aminophthalhydrazid ist [15,16] . Man hat diesen als "Luminol" bekannten Stoff in vielen Arbeiten untersucht. Bis heute existieren drei völlig verschiedene Hypothesen über Reaktionsmechanismen, zwischen denen aber keine klare Entscheidung getroffen werden kann, weil über den angeregten für die Lichtemission verantwortlichen Zustand nichts bekannt ist [17-21] .

Schon 1938 vertrat AUDUBERT die Ansicht, welche er durch eigene Messungen mit lichtelektrischen Zählern im Ultraviolett bestätigte, daß die Lichtemission bei chemischen Reaktionen viel verbreiteter ist, als bis dahin angenommen wurde. Er bezeichnete das Auftreten von Photonen im UV bei seinen Untersuchungen wenig glücklich als "Mikrolumineszenz", da die Intensität um Größenordnungen kleiner war, als bei den bis dahin bekannten Chemilumineszenzen [22] . Damals wurde sogar ein Zusammenhang mit der von GURWITSCH postulierten, von ihm allerdings nur mit biologischen Detektoren gemessenen, sog. mitogenetischen Strahlung vermutet [23,24] .

Arbeiten über schwache Chemilumineszenzen wurden erst 1959 wieder aufgenommen, obgleich schon kurz nach dem Krieg mit den neu entwickelten Photomultipliern Instrumente größter Lichtempfindlichkeit zur Verfügung standen. Fast zur gleichen Zeit, als am Institut für Strahlenschutzforschung auf Anregung von

HUG die ersten Vorversuche anliefen, erschienen in Rußland Arbeiten von WASSILEW und Mitarbeitern über eine schwache Lichtemission bei der Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Die dabei auftretende Kettenreaktion läuft über freie Radikale ab, wie weiter unten noch genau ausgeführt wird, und die beobachtete Chemilumineszenz liefert eine Information über die Kinetik der Oxydation [25-30] .

Im Jahre 1961 fand TARUSOW im Spektralbereich von 350 bis 540 nm eine Photonenemission bei Lipoidextrakten der Rattenleber, deren Intensität er zu 10 - 100 Quanten /cm²sek abschätzte. Er vermutete, daß es sich dabei um eine Autoxydation der im Gewebe vorhandenen ungesättigten Fettsäuren handelte, denn die Chemilumineszenz erwies sich als abhängig von der Sauerstoffkonzentration [31-33] . Seit 1962 arbeitet STAUFF in Frankfurt über schwache Lumineszenzen bei chemischen Reaktionen. Er stellte Überlegungen über die Natur des zur Lichtemission führenden angeregten Zustands an und vermutet einheitlich für alle Prozesse einen van der WAALS-Komplex des Sauerstoffs der Form (O₂)₂ als Energieträger [34-37] .

Auf die Arbeiten der drei zuletzt erwähnten Forschergruppen muß weiter unten noch genauer eingegangen werden, der heutige Stand läßt sich wie folgt kurz zusammenfassen:

1. Neben den bekannten Reaktionen mit starker Lumineszenz zeigen viele chemische Prozesse, fast ausnahmslos Oxydations-Reduktionsreaktionen, eine sehr schwache Lichtemission vermutlich im grünen Spektralbereich.
2. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um radikalische und nicht um ionische Reaktionsmechanismen.
3. Die Anwesenheit von Sauerstoff scheint zum Auftreten der Lumineszenz notwendig zu sein.
4. Die Lokalisierung der Lichtemission auf den Anregungszustand eines bei den Reaktionen beteiligten Moleküls ist für diese schwachen Lumineszenzen noch nicht gelungen.

Bevor die Problemstellung dieser Arbeit dargelegt werden kann, muß noch auf die Bedeutung strahleninduzierter Radikale eingegangen werden.

II. Überblick über strahleninduzierte freie Radikale und ihre Bedeutung in Chemie und Strahlenbiologie.

Die Erforschung der Wirkung ionisierender Strahlung auf organische Substanzen ist ein wichtiger Schritt zu dem Versuch, komplexe biologische Strahleneffekte zu deuten [38-42]. Während die primäre Energieabsorption in einer Ionisation oder Anregung der Moleküle besteht, physikalische Vorgänge die sehr gut bekannt sind, haben die Ansichten über darauf folgende reversible oder irreversible Veränderungen der Materie unter Einbeziehung der möglichen Wechselwirkungen mit der Umgebung zum Teil noch hypothetischen Charakter.

Die Grundzüge der Strahlenchemie sollen an dieser Stelle nur kurz aufgezeigt werden, damit die Problemstellung der Arbeit deutlich wird; bei der Diskussion der Versuchsergebnisse müssen verschiedene Punkte genauer analysiert werden [43-44].

Außerordentlich interessant, vor allem für den Biologen, ist die Wirkung ionisierender Strahlung auf Wasser als wesentlichen Bestandteil jeder Zelle [45]. Die heute allgemein vertretene Theorie geht davon aus, daß unter Bestrahlung freie Radikale gebildet werden:



Hinsichtlich des Übergangs von einer Ionisation und Anregung zu strahleninduzierten Radikalen gibt es mehrere Hypothesen, von denen nur die beiden wichtigsten hier erwähnt seien:

Die erste Hypothese geht von der Bildung von H_2O^+ -Ionen als Primärakt mit anschließender Hydratisierung (Index aq) aus:



daraus folgt als Summenformel schließlich:



Nach der zweiten Hypothese laufen strahlenchemische Reaktionen nicht über Ionen, da ihre Lebensdauer (etwa 10^{-11} sek) zu kurz ist,

um an chemischen Umsetzungen teilzunehmen, sondern über angeregte Moleküle, deren Dissoziationsprodukte als freie Radikale auftreten:



In beiden Fällen sind also $\text{H}\cdot$ und $\text{OH}\cdot$ Ausgangspunkt für weitere Reaktionen.

Der Nachweis von Radikalen ist grundsätzlich mit der Methode der sog. Elektronenspinresonanz (ESR) möglich [46-48], da sie sich durch die Existenz von Elektronen mit ungepaartem Spin auszeichnen. Bringt man Stoffe mit dieser Eigenschaft in ein Magnetfeld, so stellen sich die Spinvektoren entsprechend der Quantenbedingung parallel oder antiparallel zum Feld ein. Wird nun zusätzlich an die Probe ein elektrisches Wechselfeld angelegt, dessen Frequenz der Energiedifferenz $E = h\nu$ der beiden Spinzustände entspricht, so ergibt sich eine Resonanz, und man erhält ein Absorptionsspektrum. Die Aufspaltung der Energieniveaus ist um so größer, je stärker das verwendete Magnetfeld ist. Dies ist besonders wichtig zur Erfassung von Feinstrukturen. Man hat es in den meisten Fällen ja nicht mit freien Elektronen, sondern mit Bindungselektronen an Molekülen zu tun, die in Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen. Die dadurch bedingte unterschiedliche Form der Spektren gestattet die Unterscheidung einzelner Radikale. Bei Magnetfeldern von 3000 Gauß liegen die verwendeten Frequenzen im Mikrowellenbereich bei etwa 10 GHz.

Leider ist diese Methode zum Nachweis von Radikalen in bestrahltem Wasser nur bedingt geeignet. In Gasen und Flüssigkeiten haben diese nämlich nur eine Lebensdauer von 10^{-9} bis 10^{-6} sek, weil sie entweder rekombinieren oder als chemisch hochreaktive Teile mit anderen Molekülen reagieren [49].

So erhält man z. B. beim Wasser unter Bestrahlung als Reaktionsprodukte Wasserstoffperoxyd und Wasserstoffgas durch Vereinigung von $\text{H}\cdot$ und $\text{OH}\cdot$ Radikalen. Da sich jedoch unterschiedliche Ergebnisse zeigen, wenn man völlig entgastetes oder sauerstoffhaltiges Wasser bestrahlt, muß mit chemischen Reaktionen gerechnet werden. Im ersten Falle stellt sich auf Grund einer Rückreaktion der freien Radikale zu Wasser sehr bald eine Gleichgewichtskonzentration von H_2O_2 und H_2 ein, die proportional zur Wurzel aus der Dosisleistung der Strahlung ist. Bei Anwesenheit von Sauerstoffgas dagegen, des-

sen Moleküle die gebildeten freien Radikale aufoxydieren, steigt die Bildung der Reaktionsprodukte Wasserstoffperoxyd und Wasserstoffgas proportional zur Dosis an.

Die Radikale des bestrahlten Wassers können mit der ESR allerdings dann nachgewiesen werden, wenn ihre Diffusion durch "Einfrieren" bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs behindert wird. Dabei hat man aus der Form des Spektrums auf die Existenz eines durch Polarisierung der Wassermoleküle stabilisierten Elektrons -eines sog. negativen Polaron- geschlossen, dessen Bedeutung für die Strahlenchemie des Wassers bei Zimmertemperatur noch nicht geklärt ist.

Trotzdem darf festgestellt werden: Eine Konsequenz der Absorption hochenergetischer Strahlung in Molekülen ist die Bildung freier Radikale. Diese sind wegen ihrer hohen chemischen Reaktivität vielfach nicht lange stabil, können aber gerade deshalb etwa für eine Strahlenwirkung an biologisch wichtigen Molekülen verantwortlich sein.

So werden Zentren mit paramagnetischer Resonanzabsorption * nach Bestrahlung, z.B. in den Bausteinen der Proteine, der Aminosäuren Glycin, Alanin usw. nachgewiesen [50]. Die Stabilität der Radikale bei Zimmertemperatur ist für eine Messung auch hier aber nur dann ausreichend, wenn für einen möglichst vollständigen Abschluß von Wasser und Sauerstoff gesorgt wird.

Dies deutet wiederum auf eine chemische Absättigung der gebildeten freien Valenzen hin. Umgebendes Gas, Wassergehalt und Temperatur der Probe sind von entscheidendem Einfluß auf die Lebensdauer freier Radikale (10^{-6} sek bis zu vielen Stunden) in biologischen Substanzen. Dieser Punkt, der besonders bei der quantitativen Auswertung von ESR-Spektren beachtet werden muß, setzt der Meßgenauigkeit eine Grenze.

Die Strahlenwirkung auf biologische Systeme ist viel zu komplex, als daß sie nur vom Standpunkt der Radikalbildung an einzelnen

* Grundsätzlich ist eine Unterscheidung zwischen freien Radikalen, F-Zentren und langlebigen Triplettzuständen mit der ESR nicht möglich (Vergl. dazu [48]), doch sind Radikale aus anderen Gründen in den genannten Fällen anzunehmen.

Molekülen verstanden werden könnte. So treten in den Riesenmolekülen der Nukleinsäuren DNA und RNA (Desoxyribonukleinsäure und Ribonukleinsäure) mit einem Molekulargewicht von 10^6 nach Strahleneinwirkung Brüche von Bindungen auf. Es wird angenommen, daß der Ort der primären Energieabsorption nicht mit der Bruchstelle im Molekül übereinzustimmen braucht, sondern daß Energiewanderungen über größere Entfernungen möglich sind [51]. Eine Erörterung der biologischen Folgen dieser Strahlenwirkung würde hier zu weit führen, statt dessen soll auf die Bedeutung dieser Effekte bei der Zerstörung von organischen Kunststoffen hingewiesen werden [52, 53].

Während auf der einen Seite Bindungen aufgebrochen werden, was bei einigen Kunststoffen zu einer geringeren Festigkeit führt und sich bei wasserlöslichen Vinylpolymeren in einer verringerten Viskosität der Lösung bemerkbar macht, bekommt man bei anderen Stoffen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften unter Bestrahlung, was einer weiteren Vernetzung zugeschrieben wird. Diese Polymerisation kann wiederum mit der Radikalhypothese erklärt werden. Die Vernetzung, z. B. von Methylmethacrylat zu Plexiglas wird normalerweise bei höherer Temperatur mit Stoffen gestartet, die leicht Radikale liefern können, wie etwa Dibenzoylperoxyd. Die freien Enden sättigen sich mit den Monomeren ab, und es kommt bei einmal eingeleiteter Reaktion zur Kettenbildung, der Polymerisation.

Dieser Vorgang kann jedoch auch durch Bestrahlung induziert werden. Die absorbierte Strahlenenergie erzeugt Monomerradikale nach dem Schema: $RH \longrightarrow R\cdot + H\cdot$, wobei $R\cdot$ der organische Rest des Moleküls ist. Besitzt dieser eine gewisse Resonanzstabilität, so vernetzen bei sterisch günstiger Lage zwei Molekülreste miteinander: $R\cdot + R\cdot \longrightarrow RR$. Ob die Bestrahlung zu einer Kettenbildung in der Art führt, daß der RR -Komplex ein neues Radikal bildet mit anschließender weiterer Polymerisation, hängt von verschiedenen Parametern, wie z. B. der Dosisleistung und der Temperatur der Probe, ab.

Man hat versucht, dynamische Radikalkonzentrationen bei Vernetzung von Methylmethacrylat mit der Elektronenspinresonanz zu verfolgen, doch liegen die Werte mit 10^{-8} mol/l unter der Nachweisgrenze. Erst nach Einfrieren der Reaktion erhält man ein Spektrum, das genau mit dem von Plexiglas, welches mit 10^7 r bestrahlt wurde, übereinstimmt - ein Beispiel für das Wechselspiel von Molekülaufbau und -zer Schlagung unter Bestrahlung -, ein dynamischer Vorgang, der

mit der Radikalhypothese verstanden werden kann. Diese Überlegungen scheinen auch für die Strahlenbiologie eine Bedeutung zu haben. Nachdem die Depolymerisation von Ribonukleinsäure unter Bestrahlung in vielen Experimenten bestätigt wurde, konnte in letzter Zeit die Polymerisation von Aminosäuren unter Strahleneinwirkung gezeigt werden [54] .

Auf den Einfluß des Sauerstoffs bei der Betrachtung radikalischer Reaktionen wurde oben mehrfach hingewiesen. Da in der Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit ausführlich darauf eingegangen werden muß, sollen hier nur die wichtigsten Tatsachen, die zum Verständnis der Problemstellung notwendig sind, dargelegt werden [43,44, 55-60] .

Die einfachste Radikalbildung an einem organischen Molekül besteht in einer Wasserstoffabspaltung: $RH \longrightarrow R\cdot + H\cdot$ mit $R\cdot$ als Molekülrest. Wie schon erwähnt, ist anschließend eine Rekombination oder Polymerisation möglich, doch bei Anwesenheit von Sauerstoff kann es zu einer Oxydation kommen. Molekularer Sauerstoff ist normalerweise sehr reaktionsträge, obgleich er die Elektronenkonfiguration eines Biradikals besitzt. In Verbindung mit freien Radikalen des Typs $R\cdot$ bildet er jedoch sofort Peroxyradikale nach dem Schema: $R\cdot + \ddot{O}:\ddot{O} \longrightarrow RO_2\cdot$. Dies ist übrigens auch die Reaktion, die bei vielen organischen Verbindungen der erste Schritt zur noch genauer zu besprechenden Autoxydation ist. Nach allem, was heute bekannt ist, handelt es sich dabei um eine sehr schnelle Reaktion, so daß schon bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen Unterschiede gegenüber sauerstoff-freien Radikalreaktionen zu beobachten sind. Einen indirekten Beweis für die Bildung von Peroxyradikalen liefert die Elektronenspinresonanz. Durch Einfrieren in Festkörper gegen Rekombination und Polymerisation stabilisierte Radikale organischer Substanzen zeigen nach Sauerstoffeinfluß eine Änderung des ESR-Spektrums. Dies wird damit erklärt, daß das freie Elektron in der neuen Konfiguration die Peroxy-Gruppe überlappt.

Peroxyradikale bilden durch Anlagerung von Wasserstoff Hydroperoxyde oder durch Reaktionen miteinander höhere organische Peroxyde. Diese Produkte sind jedoch nur selten stabil und zerfallen, wobei unter vielen Umbildungen schließlich Aldehyde, Ketone und Säuren entstehen [43,44,55,56,61,62] .

Die Bedeutung der Peroxyradikale für die Strahlenbiologie ist im

wesentlichen zweifach[63-70]: 1) Direkter Angriff des Sauerstoffs auf in der Zelle strahleninduzierte Molekülradikale, z. B. bei DNA, so daß nach Bildung des Peroxyradikals RO_2 eine Reparatur der Form $R + H \rightarrow RH$ ausgeschlossen ist und der Schaden sich somit als irreversibel manifestiert. 2) Indirekte Strahlenwirkung über Wasser-radikale, wobei erzeugte Hydroperoxyde als Zellgifte eine große Rolle spielen. Während der Abtau von Wasserstoffperoxyd durch das Enzym Katalase vorgenommen wird, scheint eine Entfernung von unter Bestrahlung in der Zelle gebildeten höheren Peroxyden nur sehr schwer möglich zu sein [58].

Eine besonders anfällige Klasse organischer Verbindungen gegen Oxydation bilden ungesättigte Kohlenwasserstoffe [71-77]. Diese sind zum Teil so instabil, daß schon bei Zimmertemperatur, besonders unter Lichteinwirkung an Luft, eine Radikalbildung mit anschließender Autoxydation stattfindet, deren Mechanismus nach einer radikalischen Kettenreaktion abläuft, wie weiter unten noch genauer ausgeführt wird. Dieser Vorgang ist bei Ölen und Fetten als "Ranzigwerden" bekannt, wobei der erste Reaktionsschritt in einer Bildung von Peroxyden besteht [71,76].

Zellen enthalten ungesättigte Fettsäuren, die als echte Fette oder Lipide vorliegen. Somit sollte man in biologischem Material eine Autoxydation erwarten. Da es aber bisher noch nicht gelungen ist, in vivo einen merklichen Peroxydgehalt nachzuweisen, nimmt man an, daß Antioxydantien, bei denen vermutlich Tokopherol (Vitamin E) eine wichtige Rolle spielt, die Oxydation inhibieren. Erst nach Extrahierung der Lipide aus den Zellen setzt in vitro eine normale Autoxydation mit der Bildung von Peroxyden ein [68,70,78].

III. Eigene Problemstellung.

Freie Radikale spielen eine bedeutende Rolle bei der Strahlenwirkung in organischem Material. Die Elektronenspinresonanz gestattet in vielen Fällen ihren qualitativen und in beschränktem Maße auch quantitativen Nachweis, unterscheidet aber naturgemäß nicht zwischen biologisch wichtigen und unwichtigen Radikalen. In jedem Falle wäre es jedoch günstig, weitere Meßverfahren zur Radikalbestimmung zu haben, zumal bei der ESR biologische Objekte wegen der geringen Nachweisempfindlichkeit entweder unter unphysiologischen Bedingungen (trockene oder tiefgefrorene Systeme zur Vermeidung der Diffusion) oder bei sehr hohen Strahlendosen zur Erzeugung ausreichender Radikalkonzentrationen gemessen werden müssen. Mit einer absorbierten Energie von über 1 Mrad sind aber unter Umständen wesentlich andere Effekte als bei niedrigen Dosen zu erwarten, so daß eine Extrapolation auf biologisch interessante Dosisbereiche nicht ohne Schwierigkeiten ist. Weiterhin reicht die Stabilität der Spektrometer heute noch nicht aus, schnelle Änderungen in den Radikalkonzentrationen zu erfassen, wie zu einer Untersuchung ihrer Reaktionskinetik notwendig wäre. Hier darf naturgemäß die Diffusion durch die genannten Maßnahmen nicht künstlich verlangsamt werden.

Auf dem Second International Congress of Radiation Research in Harrogate 1962 stellte TARUSOW neben die nun schon klassische Methode der ESR zwei neue Verfahren zum Nachweis von Radikalen in der Biologie:

1. Polymerisation von Monomeren unter Bestrahlung nach Einbringung in Zellen und Bestimmung der Gewichtszunahme des Inhalts mit einer Mikrowaagemethode nach Auswaschen der nicht abreagierten Testsubstanz. Die Differenz der Massen vor und nach Strahleneinwirkung ist ein Maß für die Zahl der gebildeten Radikale [79] .
2. Chemilumineszenz als Information über die zeitliche Veränderung der Radikalkonzentration, z.B. in Lipoidextrakten bestrahlter Rattenleber [33] .

Das Prinzip des ersten Verfahrens beruht darauf, daß gewisse nicht-toxische wasserlösliche Vinylmonomere Radikale bilden, die aber nicht untereinander reagieren, weil sie stabilisiert sind. Bei Bestrahlung wird jedoch eine Vernetzung mit den in der Zelle gebildeten Radikalen eingeleitet, die Polymerisation findet an den Zellstrukturen

statt.

Das zweite Verfahren stützt sich auf die von TARUSOW gefundene schwache Lichtemission bei der Autoxydation von Lipoiden. Wenn der angenommene radikalische Reaktionsmechanismus richtig ist, müßte eine Bestrahlung eine erhöhte Chemilumineszenz ergeben, da mit den gebildeten Radikalen eine Beschleunigung des chemischen Umsatzes zu erwarten ist. Tatsächlich berichtete TARUSOW in Harrogate rein qualitativ über einen solchen Effekt.

Nachdem WASSILEW bereits die normale Autoxydation von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der festgestellten Chemilumineszenz untersucht hat, ist es folgerichtig, das neue Meßverfahren bei organische Substanzen, deren Oxydation unter Bestrahlung schon erforscht ist (DURUP [55,56] und BACH [44]), anzuwenden. Es hat gegenüber der Methode der Polymerisation unter Strahleneinwirkung den Vorteil, daß es mehr Aussagen über die untersuchten Systeme zuläßt. So soll in dieser Arbeit zunächst die Temperaturabhängigkeit der Lichtemission untersucht werden, wobei unter Umständen Angaben über Aktivierungsenergien der ablaufenden chemischen Reaktion möglich sind. Die Bestimmung des Spektrums sollte Anhaltspunkte für eine Abschätzung über Reaktionsenthalpien liefern. Die Untersuchung der Abklingkurve nach Strahleneinwirkung läßt eventuell kinetische Aussagen zu, so daß daraus auf die Natur des chemischen Prozesses geschlossen werden kann. Es wäre dabei die Annahme von WASSILEW über die Entstehung der Lichtemission bei Rekombination von Peroxyradikalen zu prüfen. Schließlich kann die Abhängigkeit der Chemilumineszenz von Dosis und Dosisleistung Informationen über Induktionsperioden bei Einleitung von autoxydativen Kettenreaktionen liefern. Der Einfluß von chemischen Substanzen wie Initiatoren, Inhibitoren und Radikalfänger mit und ohne Strahleneinwirkung auf den Reaktionsablauf und damit auf die Lumineszenz ist schließlich besonders interessant im Hinblick auf eine mögliche "Schutzwirkung" gegenüber einer Oxydation.

IV. Konstruktion einer Anlage zur Messung kleinster Lichtintensitäten und Beschreibung der übrigen Versuchsanordnung.

Die Erfassung einer Lichtmenge von 100 Quanten pro $\text{cm}^2 \text{sek}$ (nach der Abschätzung von TARUSOW [32]) bereitet selbst bei Verwendung der besten heute lieferbaren Photomultiplier große Schwierigkeiten. Da die Beschreibung von empfindlichen Anlagen zur "Lichtquantenzählung" in der Literatur nur sehr knapp und ohne viel theoretische Überlegungen erfolgt [8,26,34], sollen hier zunächst die Grundlagen der Lichtmessung mit Multipliern kurz zusammengefaßt, und daran anschließend in einer Abschätzung die Meßgrenzen der Röhren aufgezeigt werden.

Der Aufbau und die Wirkungsweise der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) wird als bekannt vorausgesetzt [80-87]. Zur Charakterisierung eines Multipliers sind neben technischen Daten, wie Anzahl der Dynoden, Kathodenanordnung und Kathodendurchmesser usw. drei Parameter wichtig: Die Empfindlichkeit der Photokathode in ihrem spektralen Verlauf, der Dunkelstrom und die Verstärkung.

Als Empfindlichkeit einer Photokathode E_K bezeichnet man den Quotienten aus Kathodenstrom und Lichtstrom, wobei die Eichlichtquelle aus einer Wolframlampe der Farbtemperatur 2870°K besteht. Kathoden werden aus verschiedenen Materialien hergestellt und unterscheiden sich nicht nur in ihrer Empfindlichkeit, sondern auch durch ihren Spektralbereich. Deshalb wird der relative spektrale Verlauf der Quantenausbeute in Prozent für den jeweiligen Kathodentyp angegeben. Eine Eichkurve mit Bezeichnung der absoluten Empfindlichkeit in $\mu\text{A}/\text{Watt}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge wäre physikalisch sinnvoller. Daraus könnte man über die V_λ -Kurve durch Umrechnung in lichttechnische Einheiten sofort E_K in $\mu\text{A}/\text{lm}$ bekommen.

Der Dunkelstrom eines Multipliers besteht aus verschiedenen Anteilen. Einmal wird das thermische Rauschen der Photokathode und der einzelnen Dynoden verstärkt, ferner tragen nichtthermische Ursachen wie Spitzenentladungen, Restionisationen und Isolationsströme zum Dunkelstrom bei. Es soll darauf nicht weiter eingegangen werden, zumal diese Verhältnisse z.T. noch ungeklärt und ein Grund für die schwierige Technologie der Sekundärelektronenvervielfacher sind [88].

Die thermische Emission der Photokathode folgt im wesentlichen einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit, so daß durch Kühlung des Multipliers eine Verkleinerung des Dunkelstromes erzielt werden kann [89-91]. Außerdem zeigen blauempfindliche Kathoden mit hoher Austrittsarbeit entsprechend weniger thermisches Rauschen als rotempfindliche.

Unter der Verstärkung V eines Multipliers versteht man das Verhältnis von Kathodenempfindlichkeit E_K in $\mu\text{A/lm}$ zur sog. Gesamt-empfindlichkeit in A/lm , die auf den gemessenen Anodenstrom bezogen wird. Dieser Quotient ist sehr stark von der Multiplierspannung abhängig, weil der Vervielfachungsfaktor der Dynoden mit wachsender Spannung zunimmt. Da aber gleichzeitig der Dunkelstrom größer wird, darf man die Verstärkung nicht zu hoch treiben. Besser ist es, zur Messung kleiner Lichtströme Multiplier mit großer Stufenzahl bei hohen Sekundärelektronenvervielfachungskoeffizienten der einzelnen Dynoden und gleichzeitiger minimaler thermischer Emission der Photokathode zu verwenden, damit das kleine Signal über den eigenen sowie den Rauschpegel nachfolgender Verstärker angehoben wird.

Zur Abschätzung der Meßmöglichkeiten eines Multipliers seien folgende typische Werte angenommen (SEV der engl. Firma EMI) :
Kathodenempfindlichkeit $K_E = 50 \mu\text{A/lm}$, Dunkelstrom bei einer Kathodenfläche von etwa 1 cm^2 : $I_D = 10^{-8} \text{ A}$, Gesamt-empfindlichkeit bei einer Spannung von 1500 Volt: $E_G = 2000 \text{ A/lm}$.

Für monochromatisches Licht mit der Wellenlänge 500 nm errechnet man über das mechanische Lichtäquivalent und die V_λ -Kurve eine Empfindlichkeit der Photokathode von 0.1 A/Watt . Ein Quantenfluß von 100 Photonen $/\text{cm}^2\text{sek}$ entspricht einer Bestrahlungsstärke von $4 \cdot 10^{-13} \text{ Watt/m}^2$ an der Kathode. Mit einer Verstärkung von $V = 4 \cdot 10^7$ läßt sich aus diesen Daten ein Anodenstrom von $1.6 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ abschätzen gegenüber einem etwa 60fach größeren Dunkelstrom.

Damit erscheint das Meßproblem zunächst nicht lösbar, doch kann man durch drei voneinander unabhängige Maßnahmen eine Verbesserung erreichen: Wahl eines ausgesuchten Multipliers (höhere Kathodenempfindlichkeit, kleinerer Dunkelstrom), optische Abbildung des Objektes, dadurch vergrößerte Bestrahlungsstärke an der Photokathode und schließlich Kühlung der Röhre.

Abbildung 1 zeigt die schließlich gewählte Versuchsanordnung. In einem Abflußrohr aus Gabodur Hart-PVC befindet sich ein Quarz-doppelkondensor Q, welcher das Objekt SM linear 4,5fach verkleinert auf die Frontphotokathode von 10 mm $\varnothing$ des Multipliers abbildet. Die beiden Linsen haben einen Durchmesser von 150 mm und eine Brennweite von jeweils 300 mm. Der Doppelkondensor ist nach Angaben der Hersteller (Halle Nachf. Berlin) gefaßt und zusammengesetzt. Seine Lage wird ungefähr durch Rechnung bestimmt und schließlich durch Versuche genau festgelegt. Das Objekt besteht in den meisten Fällen aus Metallschälchen von 55 mm $\varnothing$, in denen sich flüssige Proben befinden. Die Abmessungen der Meßschälchen werden etwas größer als notwendig gewählt, damit kleine Dezentrierungen der Multiplikerkathode ohne Einfluß auf das Meßergebnis sind.

Der Multiplier ist in einem Meßkopf MK montiert, der so aus seiner Halterung MH herausgehoben werden kann, daß die Justierung nicht verloren geht. Der Photoverschluß V, welcher speziell für den Betrieb bei tiefen Temperaturen präpariert ist, kann von außen pneumatisch fernbedient werden (PA).

Die gewählte optische Anordnung ist nicht als besonders günstig zu bezeichnen, doch ist ja hier das Problem zu lösen, den Multiplier in der Nähe einer starken Röntgenstrahlenquelle zu betreiben. Bei normalerweise üblicher direkter Ankopplung des Objektes an die Photokathode der Röhre mit Glas- oder Kunststofflichtleitern zum besseren optischen Kontakt wird in diesen durch die Strahlung eine so starke Lumineszenz induziert, daß eine Messung nicht mehr möglich ist. Hier muß im Gegenteil für eine besonders gute Abschirmung der Röntgenstrahlen gesorgt werden, was durch die große Entfernung Röntgenröhre-Multiplier sowie durch Bleiblen den BB und Bleiabschirmungen BA erreicht wird. Diese sind so angebracht, daß sie den optischen Strahlengang nicht beschränken, aber eine Verbesserung des Verhältnisses Licht- zu Röntgen-photonenrate bedeuten. Ein entscheidender Vorteil dieser Anordnung ist der einfache Aufbau der Optik, wie am Schluß dieses Abschnitts bei einigen Abschätzungen deutlich wird.

Eine Messung der Proben direkt unter Röntgenstrahlung ist wegen der Fluoreszenz der Substanzen allerdings nicht möglich. Die Schälchen werden deshalb in der Stellung SB bestrahlt und nach Öffnung des Photoverschlusses von Hand in die Meßposition SM mit Hilfe

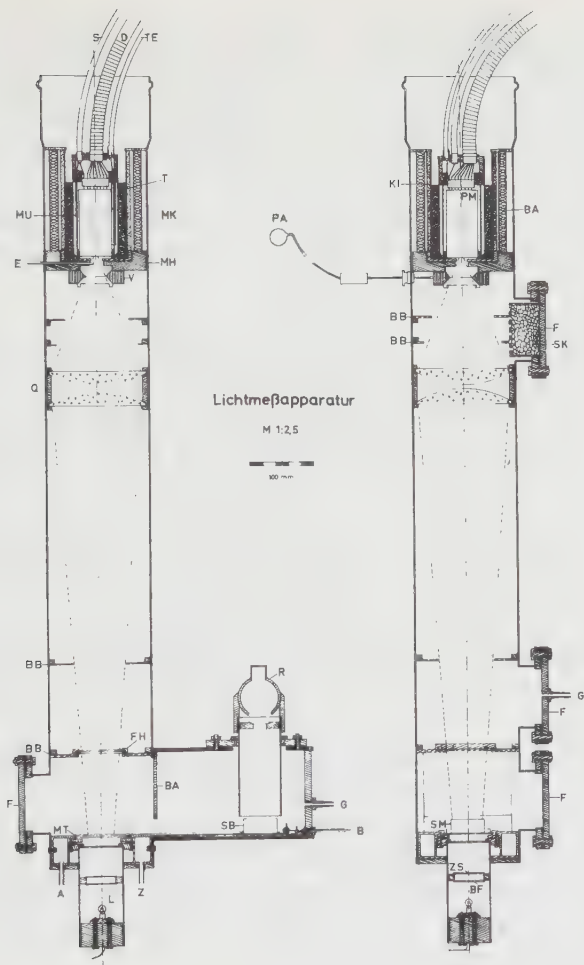


Abb.1: Schnitt von der Seite und von vorn durch die Versuch-
apparat. Ausführliche Beschreibung im Text.

eines Bowdenzuges B gebracht. Die Zeit zur Betätigung des Schiebers beträgt etwa 2 Sekunden und kann mit gewissen kleinen persönlichen Schwankungen als konstant angesehen werden. Der Meßtisch MT wird mit Wasser, welches durch Zu- und Abfluß (Z u A) den Innenraum durchströmt, thermostatisiert, da, wie später noch gezeigt wird, die Chemilumineszenz temperaturabhängig ist. Die Flansche F dienen als Zugang zum Innern des Rohres. Sie bestehen ebenfalls aus PVC und ihre Anbringung erfolgt wie die des unteren Seitenansatzes durch "Schweißen" des Kunststoffes. *

Das Meßschälchen kann durch eine Tür von außen in die Bestrahlungsposition SB gebracht werden, darüber ist die Röhrenhalterung R, in der eine Hochleistungsröhre (Siemens) immer in der gleichen Stellung fixiert werden kann. Unterhalb der Meßposition befindet sich eine Testlichtquelle L, die aus einer stark unterheizten Glühlampe (statt mit 100 mit 25 mA Lampenstrom aus einem 6 V Akkumulator betrieben), einem Blaufilter BF zum Durchlaß des sehr kleinen Blauanteils des Lichtes sowie einer Zerstreuungsscheibe ZS besteht. Trotz guter Stabilisierung ist jedoch ihre Reproduzierbarkeit so schlecht, daß später eine TSCHERENKOW-Lichtquelle verwendet wird. (Beschreibung s. unten). Eine Halterung dient zum Einschieben von Filtern in den Strahlengang und ist von außen durch einen Flansch zugänglich (FH). Oberhalb der Linsen befindet sich ein Behälter (SK) mit Trocknungsmittel (Silikagel bzw. Calciumchlorid), mit dem die Luft im Raum zwischen Linsen und Photokathode trocken gehalten wird, so daß die gekühlte Photokathode nicht beschlägt. An Tagen besonders hoher absoluter Feuchtigkeit kommt es manchmal trotzdem zu einer Vereisung. Ein Röhrchen (E) in der Multiplierhalterung gestattet dann ein Anblasen der Kathode von außen und damit eine Entfernung des Niederschlags.

Der Meßkopf MK schließlich besteht aus zwei konzentrischen Stahlrohren, in deren Zwischenraum von oben Trockeneis T als Kühlmittel gefüllt wird. Eine Korkisolierung KI verhindert eine zu starke Verdampfung des Kühlmittels, die Bleiabschirmung BA bietet weiteren Schutz gegen seitliche Streustrahlung. Der Multiplier PM kann mit

* Erwärmung eines "Schweißdrahtes" aus PVC und des Objektes mit Hilfe eines Heißluftgebläses auf die Fließtemperatur von etwa 240 °C.

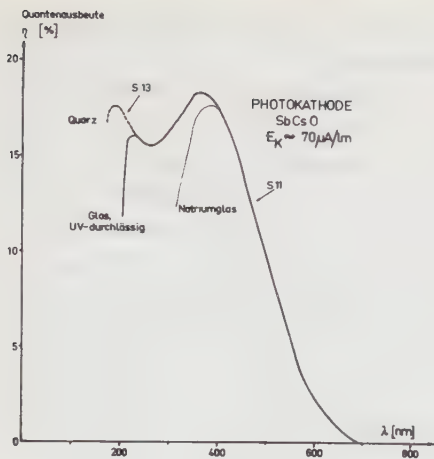


Abb.2: Spektrale Empfindlichkeit der Photokathode des verwendeten Multipliers 6256. (Werksangabe EMI)

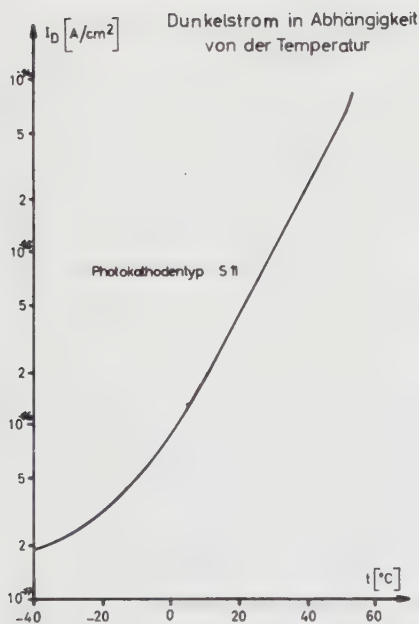


Abb.3: Dunkelstrom in Abhängigkeit von der Temperatur für den Kathodentyp S 11 (Werksangabe EMI)

seinem Sockel, welcher auf eine Platte mit den Anschlüssen montiert ist, aus dem Meßkopf herausgezogen werden. Aus Isolationsgründen und zur Vermeidung von Kriechströmen bei Feuchtigkeitsniederschlag sind möglichst alle Teile aus Teflon gearbeitet. So auch der Abstandsring zwischen der magnetischen Abschirmung aus Mu-Metall (MU) und der Multiplerröhre, deren Glaskolben zur elektrischen Abschirmung mit einem Leitlack bestrichen ist.

Der Spannungsteiler für die Versorgung der einzelnen Dynoden befindet sich, da eine Kühlung unter Umständen die Widerstandsverhältnisse beeinflussen kann, nicht am Sockel, sondern die Spannungen werden einzeln über einen abgeschirmten Kabelbaum (D) von außen zugeführt. Dies bedeutet beim Betrieb der Röhre als "Lichtquantenzähler" wegen der schädlichen Nebekapazitäten eine Verlängerung der Signalimpulse, wozu auch die notwendig längere Signalleitung S zum Kathodenfolger beiträgt.

Die Temperatur am Meßkopf läßt sich durch ein Thermoelement TE gegen die Bezugstemperatur 0°C von Eiswasser an einem kleinen Kompensationsschreiber messend verfolgen.

Der verwendete Multiplier ist ein EMI Typ 6256 mit Quarzfenster. Er besitzt mit seinen 13 Dynoden in Jalousieanordnung und mit CsSb-Überzug zur Elektronenvervielfachung eine hohe Verstärkung. Der Glaskolbendurchmesser beträgt 2 Zoll, die Frontkathode hat nur 10 mm $\varnothing$. Durch eine spezielle Anordnung der ersten Dynode zur Kathode zeigt dieser Multiplier schon bei Zimmertemperatur einen sehr kleinen Dunkelstrom. Die von innen aufgedampfte Photokathode ist an sich vom Typ S11 (CsSbO), erstreckt sich aber in ihrer Empfindlichkeit auf Grund des Quarzfensters von 650 bis 165 nm ins Ultraviolett und hat deshalb die Bezeichnung S13 (Abb.2). Für die Vorversuche wird ein normaler B Typ, für die Messungen jedoch ein A Typ ausgesucht nach hoher Kathodenempfindlichkeit und niedrigem Dunkelstrom verwendet. Laut mitgeliefertem Testprotokoll hat er ein K_E von $72 \mu\text{A/lm}$ und bei 1860 V eine Gesamtempfindlichkeit von 2000 A/lm mit einem Rauschstrom von 10^{-9}A . Dieser Strom entspricht bei einer Quantenausbeute von 10% (jedes 10. Quant löst ein Elektron aus der Photokathode aus) einem Fluß von $2,8 \cdot 10^3$ Quanten/ $\text{cm}^2 \text{ sek.}$ * Dies ist bei Zimmertemperatur noch rund 30 mal größer als der von TARUSOW angegebene Wert. Nach Abb. 3 ist jedoch bei -40°C mit einer

* Unter der vereinfachten Annahme, daß der Dunkelstrom nur aus der Photokathode stammt.

Abnahme des Dunkelstromes um den Faktor 25 zu rechnen, so daß man sich bei -70°C (Kohlensäureschnee) mit dem Signal in der Größenordnung des Rauschens bewegt. Das Meßproblem ist also mit einer Kühlung grundsätzlich lösbar.

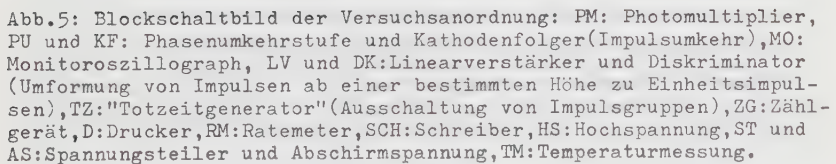
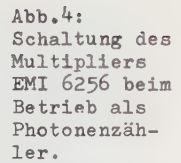
Da der niedrige Rauschstrom der Photokathode bereits statistischen Gesetzen folgt, wie eine Messung des Multipliiertdunkelstroms bei Zimmertemperatur zeigt, muß man auch bei geringen Lichtströmen mit erheblichen Schwankungen rechnen. Um konstante Meßwerte zu erhalten, benötigt man daher bei einer Strommessung am Multipliierausgang lange Integrationszeiten, was jedoch unvereinbar mit der Erfassung schneller Intensitätsschwankungen bei den zu messenden Objekten ist. Eine Anordnung zur Impulsmessung ist in dieser Hinsicht wesentlich günstiger, erkaufte ihre Schnelligkeit aber mit einer großen Zählstatistik, die den Schwankungen des SEV-Anodenstroms entspricht. Die einzelnen Ladungspakete des Signal- und des sich ihm überlagernden Dunkelstroms erzeugen am Anodenwiderstand des Multipliers Spannungsimpulse, welche nach Verstärkung auf ein Zählgerät gegeben werden können. Hier bietet sich sofort eine Diskriminierung der Signal- und Rauschimpulse nach der Höhe an, da man davon ausgehen darf, daß die Elektronen, die aus der Photokathode stammen, mit einer gewissen Schwankungsbreite an der Anode die gleiche Impulshöhe haben. Die Impulse, die von dem merklichen Anteil des Rauschens der einzelnen Dynoden herrühren, müssen jedoch im Mittel eine geringere Höhe besitzen und können deshalb vor der Registrierung ausgeschieden (im Diskriminator abgeschnitten) werden. Falsch ist die Annahme, daß man analog zur γ -Spektroskopie die Photonen durch Impulshöhenanalyse nach ihrer Quantenenergie (hier entsprechend ihrer Lichtwellenlänge) sortieren könnte. Auch eine Unterscheidung der thermisch ausgelösten von photoelektrisch ausgelösten Elektronen ist nicht möglich, da schon die Potentialdifferenz von etwa 200 Volt zwischen Kathode und erster Dynode das Spektrum der Austrittsgeschwindigkeiten bis zu maximal ungefähr 4 eV vollständig überdeckt.*

Außerdem ist der Sekundärvervielfachungskoeffizient der ersten Dynode bei der gewählten hohen Spannung nicht mehr sehr stark von der Energie der auftretenden Elektronen abhängig. Die statistische Schwankung in der Emission der nachfolgenden Dynoden macht schließlich eine Unterscheidung vollends unmöglich.

*Die Quantenenergie von UV (200nm) ist ungefähr 6 eV, die Austrittsarbeit der Photokathode mit der Grenzwellenlänge bei etwa 650 nm beträgt rund 2 eV.

Abb. 4 zeigt die Schaltung des Multipliers mit nachfolgender Phasenumkehrstufe und Kathodenfolger. Aus Isolationsgründen wird die Kathode hochgelegt, die Anode geerdet. Die Spannungsversorgung erfolgt aus einem Netzgerät (Fa. Nukletron) mit einer Konstanz von 0,005%, dessen maximal lieferbarer Strom mit 25 mA sehr hoch ist. Der Spannungsteiler kann deshalb sehr niederohmig ausgelegt werden. Dadurch besteht eine geringere Möglichkeit zum Störspannungseinfang, und die Notwendigkeit einer Überbrückung der letzten Dynoden mit Kapazitäten zur Impulsverkürzung entfällt. Der Widerstand zwischen Kathode und erster Dynode ist regelbar. Damit kann zwischen den beiden Anschlüssen bei verschiedenen Multiplierspannungen stets ein so großes Potential (bis max 200 V) eingestellt werden, daß möglichst alle Photoelektronen von der Kathode abgesaugt werden. Der Anodenwiderstand der folgenden Röhre darf wegen der hohen Verstärkung des Multipliers verhältnismäßig klein gehalten werden. Trotzdem ergibt sich wegen der Kapazität der langen Zuleitung bis zur ersten Röhrenstufe eine Impulsbreite von etwa 8 μ sek. Im normalen Fall folgt dem Multiplier sofort ein Impedanzwandler, hier muß, da der nachfolgende Linearverstärker positive Impulse benötigt, vor den Kathodenfolger noch eine Phasenumkehrstufe zur Umwandlung der Impulspolarität geschaltet werden. Damit die Bandbreite dadurch nicht noch weiter abnimmt, wird die Spannungsverstärkung auf etwa 1,2 begrenzt, so daß der Verstärkungsverlust des Kathodenfolgers gerade ausgeglichen ist. Am Ausgang der Doppeltriode ECC 288 kann man nun ein langes abgeschirmtes Signalkabel zum Linearverstärker und Diskriminator anschließen. Dieser liefert Einheitsimpulse, welche nun sowohl auf ein Zählgerät mit Drucker als auch einen Impulsenzähler plus Schreiber gegeben werden. (Abb. 5).

Zunächst muß die Anlage getestet werden, um die günstigste Einstellung für den Photomultiplier zu finden. Wie auf Abb. 4 sichtbar, wird eine Hilfsspannung an den Leitlackanstrich der Röhre gelegt. Das Potential der Abschirmung soll den Aufprall von Elektronen auf die Innenseite des Glaskolbens verhindern, was einmal zu einer Fluoreszenz, zum andern zu einer statischen Aufladung führen würde. Feldverzerrungen und Lumineszenz im Innern des Multipliers wirken dann gemeinsam in Richtung einer Erhöhung des Dunkelstromes. Der günstigste Spannungswert liegt bei allen verwendeten Röhren des Typs 6256 bei etwa einem viertel der



Kathodenspannung, und die Zahl der Rauschimpulse nimmt bei richtiger Einstellung sehr stark ab.

Die Wahl der Multiplierspannung ist in einem gewissen Bereich, wie Versuche zeigen, nicht sehr kritisch. Eine zu hohe Spannung läßt den Dunkelstrom allerdings sehr stark ansteigen und wird deshalb ebenso vermieden wie eine zu niedrige, bei der die Fokussierung der Elektronen auf die einzelnen Dynoden schlechter wird und die Verstärkung der Röhre zu klein ist, so daß mit dem Rauschen der nachfolgenden Verstärker das S/N-Verhältnis wiederum zunimmt.

Messungen des Signal-Rausch-Verhältnisses mit Hilfe der Testlichtquelle in Abhängigkeit von der Einstellung des Diskriminators am Linearverstärker liefern Hinweise für die günstigste Einstellung. Abb. 6 zeigt einige Meßergebnisse für zwei Multiplierspannungen bei Zimmertemperatur. Aufgetragen ist auf einer log. Ordinate jeweils S (Signalimpulsrate) und N (Rauschimpulsrate), wobei S aus einer Messung von $S + N$ nach Abzug von N gewonnen werden kann. Die Abzisse bezeichnet die Einstellung der Schwelle am Impulshöhendiskriminator. Darüber ist außerdem linear das sog. Signal-Rauschverhältnis (S/N) aufgetragen. Wie man sieht, wird eine Verbesserung dieses Quotienten durch Verdrehen der Schwelle am Linearverstärker mit einer Abnahme der Signalimpulsrate erkauft, so daß mit einer schlechteren Statistik der Meßergebnisse gerechnet werden muß. Interessant sind die Knicke in den N-Kurven. Man darf annehmen, daß hier die Rauschimpulse der Dynoden "wegdiskriminiert" werden, zumal die Kurven beim heruntergekühlten Multiplier diesen eigenartigen Verlauf nicht mehr zeigen. Durch "Wegschneiden" der kleinen Impulse nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis anfänglich sehr stark zu, steigt hinterher aber nur noch langsam an. Um nicht zuviel an Signal zu verlieren, stellt man als Kompromiß bei Zimmertemperatur die Schwelle des Diskriminators in den Knick der Kurve ein. Ähnlich empirisch wird die Verstärkungseinstellung am Linearverstärker vorgenommen. Der Abschwächer wird so gewählt, daß der Aussteuerungsbereich voll ausgenutzt wird, die Nachprüfung erfolgt durch Verdrehen der Schwelle.

Nach Einschalten der richtigen Hoch- und Abschirmspannung am Multiplier ist zunächst bei Zimmertemperatur das Rauschen, ausgedrückt durch die Nullimpulsrate N_0 , sehr hoch. Nach dem Einsetzen eines belichteten Multipliers in den Meßkopf ist eine Zeit von etwa 12

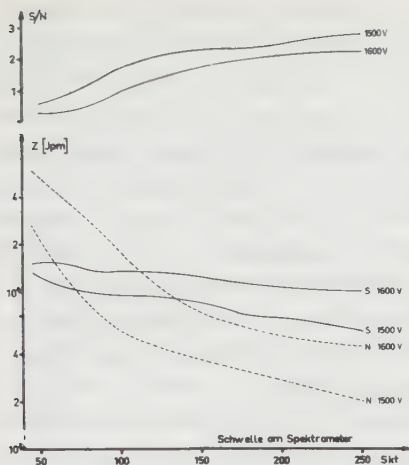


Abb.6: Höhenverteilung von Signal- (S) und Rauschimpulsen (N) in Abhängigkeit von der Diskriminatoreinstellung am Spektrometer für 1500 und 1600 Volt Multiplierspannung bei Zimmertemperatur. Darüber Veränderung des Signal-Rauschverhältnisses S/N als Funktion der Schwelle.

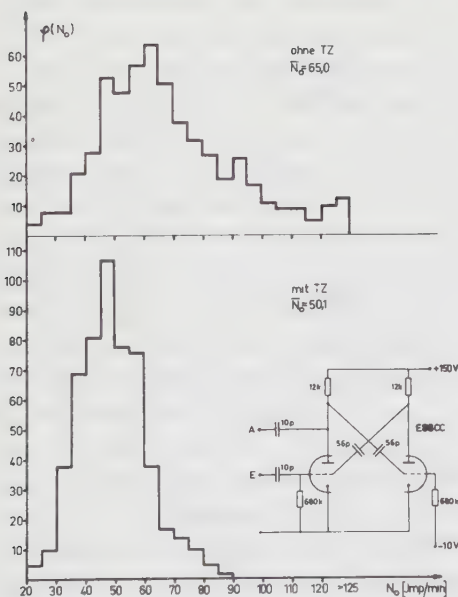


Abb.7: Statistische Verteilung $\varphi(N_b)$ der Impulsrate des Nulleffekts N beim gekühlten Multiplier ohne "Totzeit-generator" (oben), Verbesserung der Statistik durch den eingezeichneten Univibrator (unten) für jeweils 600 Meßwerte

Stunden erforderlich, bis die Impulsrate von 10 Millionen/Minute auf einen stationären Wert von etwa 1500 bis 6000/Minute abgesunken ist. Diese lange Abklingzeit dürfte ihre Ursache in einer Phosphoreszenz des Glases haben, auf die unten noch näher eingegangen werden muß. Eine Röhre, welche vor dem Einbau in den Meßkopf nicht belichtet wurde, benötigt nach Einschalten der Hochspannung zur Erreichung des gleichen stationären Zustandes nur eine halbe bis eine Stunde. Anschließend erfolgt die Kühlung des Multipliers mit Trockeneis. Der Kohlendioxidschnee hat eine Temperatur von -70°C und wird in den Hohlraum zwischen den konzentrischen Stahlrohren gefüllt. Der Kühlvorgang selbst dauert etwa 40 Min, bedingt durch die große Wärmekapazität des Systems. Thermische Spannungen im Multiplier werden so vermieden. Bei der großen Kältespeicherung der Anordnung ist eine laufende Nachfüllung von Trockeneis nicht notwendig, zumal einige Grad Temperaturänderung die Impulsrate im heruntergekühlten Zustand nicht beeinflussen. Es zeigt sich, daß bis etwa 0°C (Abb.3) die Impulsrate sehr stark heruntergeht, bis etwa -40°C ist nur noch eine geringe Abnahme festzustellen, während von -40 bis -60°C (tiefste erreichbare Temperatur) kaum eine Änderung mehr beobachtet wird. Dies ist ein Beweis dafür, daß neben dem thermischen Rauschen in einem Multiplier ein Anteil vorhanden sein muß, der durch eine Temperaturverminderung nicht zu beeinflussen ist. Wie schon erwähnt, sind die Ursachen bis heute noch nicht geklärt, und der verbleibende Nulleffekt wird neben Ionisationen des Restgases den Spitzenentladungen an kleinen "antimonbärten", die sich bei der Bedampfung der Dynoden im Innern der Röhre bilden, zugeschrieben. Wie durch einen Versuch mit flüssigem Stickstoff bestätigt wird, ist eine tiefere Temperatur als -60°C bei Multipliern, die schon von vornherein einen geringeren thermischen Rauschstromanteil haben, nicht von Vorteil, sondern wegen der Vergrößerung des technischen Aufwandes sowie auftretender Unstabilitäten im SEV sogar von Nachteil. Auch ist der Betrieb der Röhren mit fester Kohlensäure bei einem Verbrauch von etwa 1,5 kg pro Tag finanziell wesentlich günstiger. Die Impulsrate im gekühlten Zustand liegt im Mittel bei etwa 120 Impulsen/min für Multiplier vom Typ 6256 B und für das schließlich verwendete ausgesuchte Exemplar Typ 6256 A bei etwa 65 Impulsen/min. Interessant ist, daß diese Restimpulsrate auch durch größere Ände-

rungen in den Parametern Multipliierspannung und Verstärkung des Linearverstärkers nur noch wenig beeinflufbar ist. Dieser Wert stellt also eine natürliche Grenze für jede einzelne Röhre dar.

Durch Beobachtung im Oszillographen kann man feststellen, daß Einzelimpulse nur sehr selten auftreten. Fast immer handelt es sich um Impulsgruppen, wobei nach einem sehr hohen Impuls innerhalb von 100 μ sek weitere kleinere Impulse auftreten (Impulsschauer), die vom Zählgerät als Einzelimpulse registriert werden. * In Abb. 7a ist die Verteilung der Impulse/min für 600 Messungen eingetragen. Wie man sieht, ist die Schwankungsbreite sehr groß, es kommen Werte von 20 bis 140 Impulse/min vor.

Wenn man nun zwischen Linearverstärker und Zählgerät einen Univibrator oder "Totzeitgenerator" schaltet, der alle Impulse, welche innerhalb 100 μ sek nach einem eingetroffenen Impuls auftreten, unterdrückt, wird die Streuung des Nulleffekts vermindert und der Mittelwert verbessert. In Abb. 7b ist die Schaltung des Geräts sowie die neue Impulsratenverteilung angegeben. Wenn die bei einer Messung ausgelösten Lichtimpulse einer normalen Zählstatistik genügen, dürfte sich ein Zählverlust von 1 % erst ab einer Gesamtimpulsrate von 6000 Imp/min bemerkbar machen. Dies kann durch Versuche bestätigt werden. Für eine maximal bei den Experimenten auftretende Zählrate von 3000 Imp/min ist der Totzeitverlust mit 0,5% zu vernachlässigen. Hingegen ist die Verbesserung der Meßanordnung mit dem eingeschalteten Univibrator vor allem durch das Ausbleiben der hohen Impulsraten (Mittelwert des Nulleffekts 50 Imp/min, höchster festgestellter Wert beim verwendeten 6256 A 120 Imp/min) bei einer gleichzeitig erreichten geringen Streuung beträchtlich.

Bei der hohen Empfindlichkeit der Anordnung bedeutet die absolute Lichtdichtigkeit der Apparatur ein Problem. Trotz Außenanstrichs des PVC-Rohres mit Optiklack, ist es nicht möglich, vollständige Dunkelheit zu erzielen. Da eine Verdunkelung des Labors wegen anderer darin stattfindenden Arbeiten nicht möglich ist, wird das Rohr in eine Holzkiste senkrecht montiert, deren Innenwände ebenfalls mit Optiklack geschwärzt sind. Bei den Versuchen, die unter Röntgenbestrahlung durchgeführt werden, muß die ganze Anlage aus Gründen

* Erklärung durch die Erscheinung der sog. optischen Rückkoppelung möglich.

des Strahlenschutzes in eine Bleiabschirmkabine gestellt werden. Signalleitung (S), Gummiball (PA) zur pneumatischen Bedienung des Verschlusses (V) und der Bowdenzug (B) zur Verschiebung der Probe werden nach außen herausgeführt.

Bei geöffnetem Verschuß ohne Probe wird eine leichte Erhöhung des Nulleffekts um etwa 10 Imp/min festgestellt. Da dies nicht mehr auf einen Lichteinfall in die Apparatur zurückzuführen ist, können diese wenigen Photonen nur in der Meßanordnung selbst entstehen. Nachdem sehr starke Phosphoreszenzen beim Glas beobachtet werden, zeigen evtl. schon das nichtmetallische Material der Apparatur sowie kleine Verunreinigungen eine geringe Lumineszenz.

Bevor die ersten Experimente beschrieben werden, muß noch auf die Testlichtquelle sowie die Bestimmung der Quantenausbeute der Apparatur eingegangen werden. Die Standardlichtquelle ist nach Angaben von ANDERSON [90] als "TSCHERENKOW-Strahler" ausgeführt. Sie hat gegenüber einer Glühbirne den Vorteil, daß ihre Konstanz nur von der Halbwertszeit des verwendeten Radioisotops bestimmt wird. Das Prinzip dieser "Photonenquelle" beruht auf der bekannten Lichtemission von β -Strahlern in Medien, in denen die Geschwindigkeit v der Elektronen größer als die Phasengeschwindigkeit c des Lichtes ist. Nach der Theorie von FRANK und TAMM muß zur Lichtentstehung $c/v < n$ sein, wobei n der Brechungsindex des Mediums ist. Die Grenzenenergie der Elektronen liegt für Wasser bei ungefähr 260 keV. Als Radioisotope kommen möglichst nur reine β -Strahler in Frage, von denen hier das Thallium 204 verwendet wird. Bei einer günstigen Halbwertszeit von $3,5 \pm 0,5$ Jahren besitzt es eine β -Maximalenergie von 775 keV und eine Lichtemission von 5 Photonen pro Zerfallselektron im Spektralbereich von 300 - 700 nm. Zur Herstellung im (n, γ) -Prozeß wird Thalliumacetat am Forschungsreaktor München bestrahlt. Als ungefähre Aktivität werden $50 \mu\text{C}$ angestrebt. Nach Abklingen der γ -Strahlung der Probe, die von Verunreinigungen herrührt, auf einen tragbaren Wert wird daraus durch Lösen in Wasser und Einschluß in einem Plexiglasbehälter ein geschlossenes Präparat hergestellt. Da die Impulsrate des Lichtstandards von 6000 Impulsen/min für die meisten Eichzwecke zu hoch ist, muß eine Lochblende vor das Präparat geschaltet werden.

Schließlich soll noch eine Abschätzung über die Empfindlichkeit der Apparatur angefügt werden. Die Signalimpulsrate S in Imp/min ist

durch den Ausdruck (IV,1): $S = \phi_q \eta_m$ gegeben. Dabei ist ϕ_q der Quantenfluß in Photonen/min und η_m eine über das Spektrum gemittelte Quantenausbeute der Photokathode, hier als Verhältnis Impulse/Lichtquantenanzahl angegeben. Man muß dabei von der Annahme ausgehen, daß praktisch alle ausgelösten Photoelektronen auch einen Signalimpuls an der Anode des Multipliers erzeugen.

Vom Objekt her gesehen ergibt sich für den Quantenfluß ϕ_q der Ausdruck (IV,2): $\phi_q = \pi e_g F \sin^2 u$, dabei ist e_g die Strahlungsdichte des Objektes -hier in der etwas abweichenden Form einer "Quantenstrahlungsdichte"- und bezeichnet die Anzahl der Photonen /cm²sek, die in Richtung der Normalen in den Raumwinkel 1 gestrahlt werden. F ist die Größe der strahlenden Fläche und u der halbe Öffnungswinkel des Photonenkegels. Dieser wird in der Apparatur durch die Blende bei FH bestimmt. Durch Einfügen verschiedener Bündelbegrenzungen an dieser Stelle kann man zeigen, daß die Sinusbedingung in guter Näherung erfüllt ist und der Lichtstrom des Objektes fast vollständig auf der Photokathode gesammelt wird. Dann errechnet sich die "Quantenstrahlungsdichte" des Objektes zu:

$$(IV,3) \quad e_g = \frac{S}{\eta_m \pi F \sin^2 u}$$

Für die Apparatur gelten folgende Werte:

Gegenstandsweite $g = 862 \text{ mm}$, Bildweite $b = 188 \text{ mm}$.

Darauf folgt eine theoretische Verkleinerung des Objektes von 4,58 auf den Photokathodendurchmesser von 10 mm. F errechnet sich zu 16,5 cm². Der halbe Öffnungswinkel ist 13,5°, und man erhält $\sin^2 u = 0.055$. Bei einem Wert von $\eta_m \approx 0.1$ und einer angenommenen Signalimpulsrate von 100 Imp/min (doppelter Nulleffekt) ergibt sich schließlich für e_g ein gut meßbarer Wert von 6 Quanten/cm²sek. Zu dieser Abschätzung sind noch drei wichtige Bemerkungen zu machen:

1. Während die Quantenausbeute das Verhältnis Photonenfluß zu Photoelektronenstrom angibt, wobei man mit dem Anlegen einer möglichst hohen Saugspannung zwischen Kathode und erster Dynode den Verlust an Ladungsträgern vernachlässigen darf, muß bei einer Impulzzählung damit gerechnet werden, daß ein Teil des Signals im Rauschen oder durch die Begrenzung des Linearverstärkers verloren geht. Ferner bleiben Reflexionsverluste an den optischen Flächen bei der Abschätzung unberücksichtigt.

2. Die Rechnung mit einer gemittelten Quantenausbeute η_m ist sehr hypothetisch. Zur Bestimmung der Photonenemission eines Strahlers muß die spektrale Verteilung des Lichtes bekannt sein.

3. Bei den Experimenten dieser Arbeit hat man es nie mit Flächenstrahlern, sondern mit "Volumenstrahlern" zu tun, bei denen die Photonen im Innern der untersuchten Proben entstehen, also eine gewisse Selbstabsorption berücksichtigt werden muß. Diese Fragen gehören aber schon zum experimentellen Teil und werden dort genauer untersucht.

V. Erste qualitative Versuchsergebnisse mit ungesättigten Fettsäuren und ihren Estern.

Mit den ersten qualitativen Versuchen werden die Ergebnisse von WASSILEW [25-30] bestätigt. Die Chemilumineszenz, die dieser bei der Autoxydation organischer Substanzen wie Tetralin, Cyclohexen usw. fand, kann mit dieser Apparatur nachgewiesen werden. Die Lichtemission liegt bei Zimmertemperatur für die meisten Stoffe mit etwa 100 Imp/min signifikant über dem Nulleffekt von 50 Imp/min. Mit Angabe der Impulsrate ist jedoch noch nichts über die Intensität der Lumineszenz ausgesagt*, doch auch bei WASSILEW finden sich entsprechend dem Signal am Multiplier nur relative Werte. Allerdings kann aus seinen Veröffentlichungen entnommen werden, daß er durchweg größere "Lichtmengen" als oben angegeben, gemessen hat. Zwei Gründe sind dafür verantwortlich:

1. WASSILEW arbeitet bei höheren Temperaturen (40-60°C). Dem steht in diesem Falle der leider schon bei Zimmertemperatur beträchtliche Dampfdruck der meisten organischen Flüssigkeiten entgegen. Bei Verwendung offener Schälchen bedeutet dies nicht nur einen Masseverlust und damit ein falsches Meßergebnis, sondern kann auch zu einer "Verseuchung" der Apparatur führen. Deshalb werden in dieser Arbeit Messungen an Ölsäure und Linolsäure bzw. ihren Estern vorgenommen, die neben einer zu vernachlässigenden Verdunstung den Vorteil haben, daß der Reaktionsmechanismus von der chemischen Seite gut bekannt ist und außerdem eine Beziehung zu biologisch wichtigen Substanzen besteht.

2. In reinen Substanzen ist eine Autoxydation nicht möglich. Erst bei Verunreinigungen, die in Form von Peroxyden praktisch immer vorhanden sind, kommt es bei nicht zu niedriger Temperatur zu einer autokatalytischen Kettenreaktion mit Lichtemission. WASSILEW beschleunigt die selbständig ablaufende Oxydation durch Zugabe von "Startern" wie Dibenzoylperoxyd oder α - α' -Azoisobuttersäuredinitril. Diese Substanzen zerfallen sehr leicht in freie Radikale und greifen so in die Reaktion ein. In dieser Arbeit wird eine Beschleunigung der Autoxydation durch die unter Bestrahlung induzierten Radikale erwartet. Zunächst sollen jedoch noch einige andere eigene

*Diese Frage wird in Kap. VI ausführlich besprochen.

Versuche beschrieben werden:

Die Lichtemission der Proben ist abhängig von ihrer Vorgeschichte. Eine kurze Vorbelichtung an Tageslicht erhöht die Intensität beträchtlich, doch nach einem Abfall über einige Minuten ist der stationäre Zustand einer nichtbelichteten Probe wieder erreicht. Dies ist in Abb. 8 für 5 cm^3 Ölsäure-n-butylester (die Substanz findet bei den meisten Versuchen Verwendung) auf einer Schreiberkurve dargestellt: Impulsrate des Multipliers (nach Abzug des Nulleffekts) über der Zeit in Minuten.

Der stationäre Zustand der Lichtemission ist weiterhin stark temperaturabhängig. Mit Hilfe des thermostatisierten Meßtisches kann die Temperatur der Proben von $20-55^\circ\text{C}$ variiert werden. (Da die Apparatur aus Kunststoff besteht, läßt sie höhere Werte aus Stabilitätsgründen nicht zu). In Abb. 9 ist das Ergebnis für die Stoffe Ölsäure-n-butylester und Linolsäureäthylester aufgetragen. Die Abzisse gibt die Werte für T^{-1} , die Ordinate in logarithmischem Maß das Signal am Multiplier nach Abzug des Nulleffekts an. Dieser Versuch zeigt, daß eine Thermostatisierung der Meßsubstanz notwendig ist; weiter lassen sich zunächst rein formal nach Einzeichnen von Geraden durch die Meßpunkte aus den Steigungen nach ARRHENIUS Aktivierungsenergien für die Chemilumineszenz berechnen.

Dabei ergeben sich für Ölsäure-n-butylester und Linolsäureäthylester die Werte 8,1 bzw. 7,3 kcal/mol.

Wenn die gefundene Lichtemission nach WASSILEW tatsächlich mit einer Oxydation zusammenhängt, sollte nach Entfernung von Sauerstoff eine Abnahme der Intensität festzustellen sein. Zunächst wird versucht, die Probe vom gelösten Gas zu befreien. Da bei einer Erhitzung der Substanzen unter Umständen mit ihrer Zersetzung gerechnet werden muß, wird die Methode des "freeze-pumping" (Gefrierpumpens) gewählt. Man kühlt Flüssigkeiten im Hochvakuum bis zum Gefrierpunkt ab. Die dabei auftretende Phasenumwandlung bedeutet eine Änderung in der Löslichkeit für Gase und gleichzeitig eine Keimbildung zur Einleitung der Blasenbildung. Eine mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges führt zu einer Entgasung der Proben. Obgleich die abgegebenen Gasmengen (durch Wägung der Probe vor und nach dem Abpumpen) mit durchschnittlich $0,6 \text{ cm}^3$ Sauerstoff pro cm^3 Substanz ganz beträchtlich sind, ergibt sich kein signifikanter Einfluß auf die Lichtemission. Der Mißerfolg kann mit zwei Gründen erklärt werden:

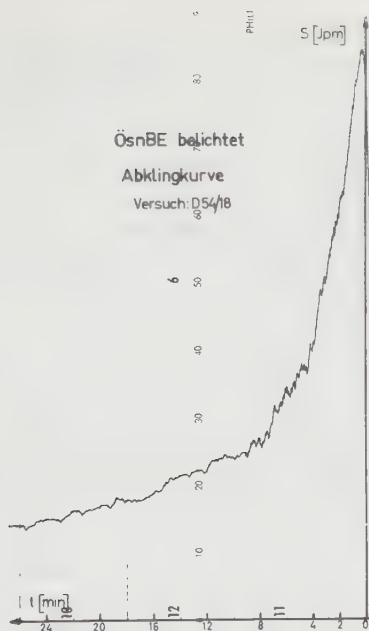
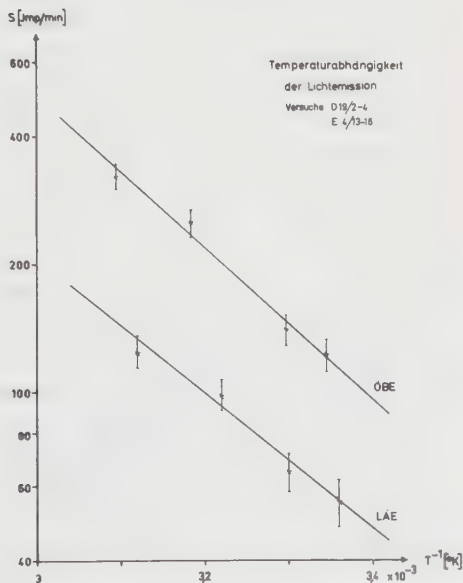


Abb.8: Abklingkurve der Lumineszenz für eine an Tageslicht belichtete Probe Ölsäure-n-butylester bei Zimmertemperatur.

Abb.9: Temperaturabhängigkeit der Lichtemission für Ölsäure-n-butylester und Linolsäure-äthylester.



Einmal ist bekannt, daß eine vollständige Entfernung von Gasen aus Flüssigkeiten äußerst schwierig ist und großen Aufwand erfordert [92]. Da aber schon kleinste Sauerstoffmengen, wie unten noch genauer ausgeführt wird, eine vollständige Peroxydierung vieler Kohlenwasserstoffe bedingen, kann schon das verbleibende Restgas in der Probe zur Aufrechterhaltung der bei Zimmertemperatur schwach ablaufenden Reaktion ausreichen. Zum anderen kommt die Oberfläche der flüssigen Substanzen in der Apparatur wieder mit Luft in Berührung, so daß zumindest in den oberen Schichten durch Absorption von Sauerstoff die Reaktion fortschreiten kann.

Ein anderer Versuch ergibt jedoch ein positives Ergebnis: Bei höherer Temperatur läuft die Autoxydation schneller ab, und es ist zu erwarten, daß ein Teil des verbrauchten Sauerstoffs durch Diffusion aus der umgebenden Luft ersetzt wird. Abb. 10 zeigt in einer Schreiberkurve das Ergebnis des folgenden Experiments: Durch die Gasanschlüsse (G) wird die Apparatur zunächst mit Sauerstoff gefüllt. Die Temperatur der Probe beträgt 39°C , die Lichtemission liegt dann im stationären Zustand bei 320 Imp/min. Bei N_2 wird Stickstoff in die Apparatur geleitet; die Lumineszenz nimmt auf etwa 190 Imp/min ab, um dann nach dem Gaswechsel (O_2) wieder langsam anzusteigen. Die ursprüngliche stationäre Intensität wird jedoch erst nach sehr langer Zeit wieder erreicht.

Die Lichtemission hängt natürlich von der Substanzmenge ab. In Abb. 11 ist die Impulsrate bei 25°C für verschiedene Volumina von Ölsäure-n-butylester aufgetragen. Der zur Abzisse hin gebogene Kurvenverlauf läßt zwei Vermutungen zu:

1. Selbstabsorption der Lichtstrahlung in der Substanz,
2. Reaktionsverlauf hauptsächlich an der Oberfläche der Flüssigkeiten.

Wie im vorigen Absatz beschrieben, ist die zweite Annahme sicher richtig, doch auch die Eigenabsorption dürfte bei dem vorhandenen radikalischen Reaktionsmechanismus eine gewisse Rolle spielen. Durch Verkleinerung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen ist die Erhöhung der Impulsrate bei größeren Substanzmengen nicht so erheblich, wie theoretisch zu erwarten wäre (gestrichelte Gerade). Zwar bedeuten höhere Impulsraten eine Verbesserung der Zählstatistik, doch wird noch aus anderen Gründen an einer Substanzmenge von 5 cm^3 festgehalten:

Versuch: D50/12

ÖnBE

T = 39,0°C

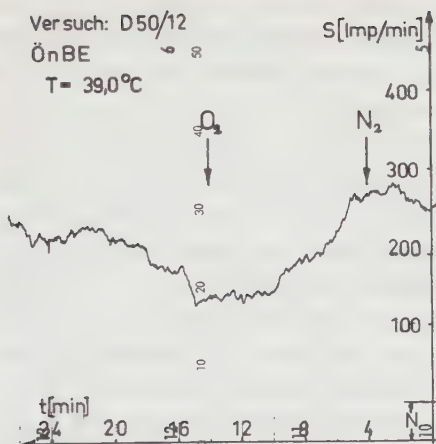


Abb.10: Einfluß von Stickstoff und Sauerstoff auf die Lichtemission von Ölsäure-n-butylester.

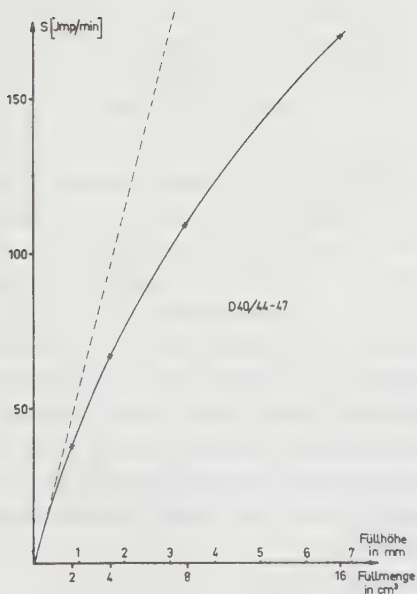


Abb.11: Abhängigkeit der Lichtemission von der Füllhöhe in den Meßschälchen.

- a. Bei Bestrahlung mit weichen Röntgenstrahlen ergibt sich bei einer Füllhöhe von 2 mm noch kein großer Dosisunterschied in der Tiefe.
- b. Die Gefahr des Verschüttens beim Verschieben der Probe ist bei kleinen Flüssigkeitsmengen geringer.
- c. Für manche Proben sind u.U. nur geringe Stoffmengen vorhanden.

Bevor die Bestrahlungsversuche beschrieben werden, ist noch einmal auf die Anregung der Lumineszenz durch Licht einzugehen. Es handelt sich dabei nicht um eine einfache Phosphoreszenz, wie man zunächst vermuten könnte, denn die Abklingkurve hängt nicht nur in komplexer Weise von Intensität und Dauer der Lichteinstrahlung, sondern auch von der Temperatur der Stoffe ab. Mit einer vorgegebenen Intensität der Anregung gelingt es, ein bestimmtes Sättigungsniveau der Lichtemission der Proben zu erreichen. Der Abfall der Impulsrate ist jedoch wesentlich schneller nach einer kurzen Bestrahlungszeit als nach einer langen. Ölsäure-n-butylester, bei dem eine Anregung der Chemilumineszenz unter Bestrahlung mit Licht bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung und Sauerstoffdurchspülung vorgenommen wird, zeigt nach drei Monaten noch eine doppelt so große Lichtemission, als bei Zimmertemperatur im normalen stationären Zustand zu erwarten ist. Dies deutet auf eine tiefgreifende Änderung des chemischen Systems hin.

Der Übergang zu einer Beeinflussung der Chemilumineszenz mit Röntgenstrahlen soll an dieser Stelle zunächst vom Standpunkt der nicht-spezifischen Anregung und der Reproduzierbarkeit betrachtet werden. Die katalytische Wirkung der Lichtstrahlung bezüglich einer Oxydation organischer Verbindungen wird, wie schon erwähnt, mit der Bildung von freien Radikalen erklärt. Photochemisch ist Strahlung kürzerer Wellenlänge, speziell UV, in vielen Fällen wirksamer als langwelliges Licht. Wegen vieler chemischer Faktoren ist die Grenzenergie für eine Photonenanregung meist nicht genau bekannt, man geht bei Anregung mit Röntgenstrahlen dieser Schwierigkeit aus dem Weg. Ein weiterer Vorteil besteht in der relativ einfachen Dosimetrie und damit der Reproduzierbarkeit der Dosis ionisierender Strahlung.

Die in den vorliegenden Versuchen verwendete Strahlenquelle ist eine Hochleistungsröhre (Fa. Siemens) mit einer Dauerbelastbarkeit von 40 mA bei 50 kV. Der Apparat vom Typ Kristalloflex 4 ist doppelt stabilisiert (primär- und sekundärseitig bezüglich Strom

und Spannung), so daß die Dosisleistung lt. Angabe der Herstellerfirma selbst über längere Zeiten weniger als 1% schwanken soll. Zur Kontrolle und Dosimetrie wird eine im Institut für Biophysik in Frankfurt gebaute Extrapolationskammer verwendet, die sich an ein käufliches Dosimeter, mit dem sie geeicht wurde, anschließen läßt. Die Genauigkeit des Dosismeßgerätes beträgt $\pm 5\%$. Zur Erzielung einer möglichst homogenen Dosisverteilung in der Probe wird die Strahlung mit 0,3 mm Al vorgefiltert. In Abb. 12 sind für verschiedene Apparateinstellungen gemessene Tiefendosiskurven in Plexiglas eingetragen. Die Ähnlichkeit des Dosisverlaufs trotz unterschiedlicher Spannung an der Röhre kann einmal auf die starke Filterung, zum andern auf die Lastabhängigkeit der eingestellten Spannung zurückgeführt werden.* Um die Dosisverteilung in Wasser und den bestrahlten Substanzen zu bekommen, darf man im Energiebereich bis 50 keV auf Grund der fast gleichen effektiven Ordnungszahl eine einfache Umrechnung über die Dichten vornehmen. Für Ölsäure-n-butylester der Dichte 0,87 ergibt sich bei einer Füllhöhe der Schälchen von 2 mm in der Tiefe ein Dosisabfall auf 55 - 50%.

Die verwendeten 5 Dosisleistungen sind so gewählt, daß sie vom Maximalwert ausgehend um jeweils den Faktor 2 abnehmen, und zwar mit 0,3 mm Al-Filter:

I. :	1675 r/min	bei	50 kV	und	40 mA
II. :	845 "	"	50 "	"	18 "
III.:	475 "	"	50 "	"	10 "
IV. :	225 "	"	40 "	"	6 "
V. :	142 "	"	30 "	"	6 "

Zu diesen Werten ist jedoch noch folgendes zu bemerken:

Während die Gegenelektrode der Extrapolationskammer aus Plexiglas besteht, werden die Substanzen in Metallschälchen bestrahlt. Damit könnten sich durch die verschiedenen Rückstreufaktoren unterschiedliche Dosisverteilungen ergeben. Obgleich dies theoretisch nicht zu erwarten ist, wird mit Hilfe der Phosphatglasdosimetrie die

* Bei größerer Last sinkt wegen des Trafoinnenwiderstandes und der kleinen Kapazität der verwendeten Siebkondensatoren die Effektivspannung ab.

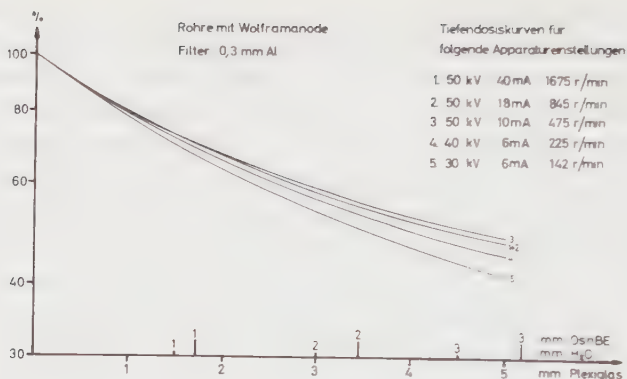


Abb.12: Tiefendosisverteilung in Plexiglas, Wasser und Ölsäure-n-butylester für verschiedene Apparateinstellungen.

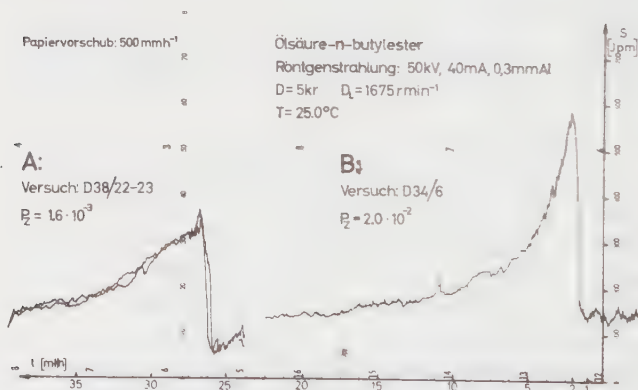


Abb.13: Lumineszenzabklingkurven für Ölsäure-n-butylester nach Bestrahlung. Probe A und B unterscheiden sich durch ihre Peroxyd-konzentration P_2 . Zeitachse läuft von rechts nach links; bei Probe A sind zwei Kurven übereinandergeschrieben, um die Reproduzierbarkeit des Versuchsergebnisses zu zeigen.

Dosisleistung kontrolliert [93]. Es kann hier nicht näher auf dieses moderne Verfahren eingegangen werden, im Rahmen seiner Meßgenauigkeit erhält man eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten der Ionisationskammer.

Proben organischer Substanzen zeigen schon nach Bestrahlung mit geringen Dosen (1 kr) deutliche Effekte bezüglich ihrer Lichtemission. Allerdings ist die Statistik dabei noch sehr schlecht, doch bei einer Dosis von 5 kr erhält man, wie in Abb. 13 gezeigt, bereits verhältnismäßig glatte Kurven. Ähnlich wie nach der Anregung durch Licht klingt die Lumineszenz nach einigen Minuten ab. Es werden für verschiedene Proben jedoch unterschiedliche Kurvenformen gefunden. Abb. 13 zeigt die Grundtypen, es handelt sich in beiden Fällen um Ölsäure-n-butylester, allerdings verschiedener Herkunft:

1. Anfängliche Intensitätsspitze mit zunächst steilem, dann flachem Abfall auf den ursprünglichen stationären Zustand (B).
2. Ausbleiben der Spitze und vergleichsweise flacherer Verlauf der Abklingkurve (A).

Bevor in Kap. VI eine Deutung dieser Versuchsergebnisse versucht wird, muß noch auf die Phosphoreszenz im Glas eingegangen werden. Schon bei Bestrahlung mit nur 10 r erhält man bei der Verwendung von Petrischalen als Gefäß für die Substanzen eine sehr starke Lumineszenz, welche erst recht bei höheren Dosen die Meßeffekte vollständig überdeckt. An Abb. 14 ist eine Abklingkurve abgebildet, die - für Rekombinationsleuchten typisch - nach der zweiten Ordnung verläuft.

Aber auch, nachdem Glasproben dem Tageslicht ausgesetzt wurden, zeigt sich eine Phosphoreszenz, die mit ihrer Intensität eine empfindliche Messung unmöglich macht. Ein Ausheizen ergibt eine Erhöhung der Lichtemission, wie in Abb. 15 gezeigt. Dieses typische Verhalten, bekannt von vielen Leuchtstoffen, deutet auf das Vorhandensein von Elektronenfallen hin. In der Literatur wird nur ein Hinweis auf den "Glaseffekt" als Störmöglichkeit bei empfindlichen Lichtmessungen gefunden [20]. Es ist hier nicht der Platz, dieses Phänomen genauer zu untersuchen, doch müssen einige Experimente über schwache Chemilumineszenzen daraufhin kritisch betrachtet werden.

Für die Versuche bieten sich aus obigen Gründen Metallschälchen an. Sie zeigen fast keine Phosphoreszenz nach Röntgenbestrahlung, und

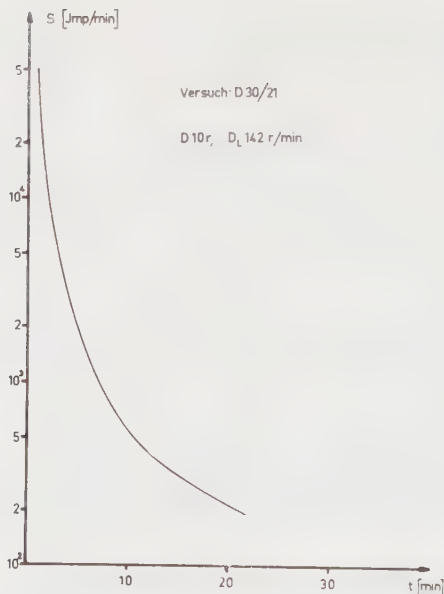


Abb.14: Abklingk.
der Lumineszenz
im Glas nach Be-
strahlung mit
nur 10 r !

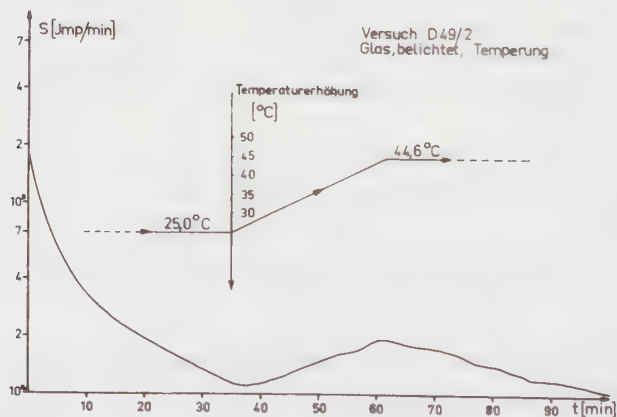


Abb.15: Abklingkurve der Lumineszenz im Glas nach Belichtung über mehrere Stunden durch Tageslicht. Anschließendes Ausheizen der Leuchtzentren.

das geringe Nachleuchten läßt sich immer auf vorhandene Spuren von Verunreinigungen zurückführen. Bei Verwendung verschiedener Metalle (Aluminium, Messing, V₂A-Stahl, Chrom, Nickel) zeigt sich kein Unterschied im Ablauf der Chemilumineszenz, so daß ein katalytischer Effekt der Schälchenwand auf die untersuchten Substanzen ausgeschlossen werden kann. Nach dem Hinweis auf die Lumineszenz im Glas liegt der Gedanke nahe, daß die gemessene Lichtemission bei den organischen Substanzen auf einem ähnlichen Abklingvorgang beruht. Es sind jedoch grundsätzliche Unterschiede vorhanden:

1. Die Lumineszenz des Glases steigt nach einer Temperaturerhöhung an, um nach Erreichen eines bestimmten Wertes wieder abzufallen (Abb. 14), die eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs steigt von einem ursprünglichen stationären Zustand ausgehend an und stellt sich auf einen neuen ein.
2. Die Form der Abklingkurve ist nur im steilen Teil mit der Formel des Rekombinationsleuchtens zu beschreiben, der langsame Abfall folgt keiner leicht überschaubaren Gesetzmäßigkeit.
3. Die Spektren der Lichtemission stimmen, wie weiter unten gezeigt wird, mit Sicherheit nicht überein.

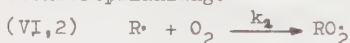
VI. Die Autoxydation organischer Verbindungen und ihre Beeinflussung durch ionisierende Strahlung.

Durch die Arbeiten von FARMER und BATEMAN ist die Chemie der Autoxydation organischer Verbindungen als geklärt anzusehen [72-74,77,78]. Wie schon erwähnt, handelt es sich um eine Kettenreaktion mit katalytischem Ablauf über freie Radikale und Peroxyradikale.

Das Reaktionsschema läßt sich in folgende allgemeine Form fassen:
Start:



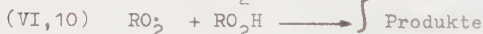
Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:

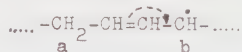


Zerfall gebildeter Peroxyde und Seitenreaktionen:



Die Reaktionsfolge soll am Beispiel des Ölsäuremoleküls erläutert werden.

Nach Reaktion (VI,1a) muß zunächst durch Abspaltung eines H-Atoms ein freies Radikal gebildet werden. Bevorzugt geschieht dies an den α -Methylengruppen in der Nähe von Doppelbindungen, beim Ölsäuremolekül:



Die Aktivierung erfolgt entweder thermisch oder durch Lichteinwirkung in Position a oder b je nach den folgenden Alkylsubstituenten. Die benötigte Energie zum Start der Kette kann durch Zugabe etwa von Metallkatalysatoren noch erheblich herabgesetzt werden. Im Temperaturgleichgewicht befinden sich praktisch immer Moleküle im radika-

lischen Zustand, der im Falle der Ölsäure, wie oben durch den Pfeil angedeutet, in mesomerer Form vorliegt und dadurch eine gewisse Stabilität gegen Rekombination besitzt. Eine längere Lebensdauer ist notwendig, damit nach Reaktion (VI,2) die Autoxydation eingeleitet werden kann. Wie schon mehrfach betont, erfolgt die Anlagerung von Sauerstoff auf Grund seiner Elektronenstruktur sehr rasch, so daß im folgenden außer bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken für die weiteren Reaktionen nur Peroxyradikale betrachtet werden müssen.

Der Angriff des Peroxyradikals auf das Molekül erfolgt hauptsächlich an schwachen CH-Bindungen nach Reaktion (VI,3) und bestimmt in allen bekannten Fällen bei reinen Substanzen die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Neben einer möglichen sterischen Behinderung wird die beobachtete geringe Reaktivität mit einer erforderlichen Aktivierungsenergie der Größenordnung 10 kcal/mol erklärt. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt in Richtung auf eine Beschleunigung der Reaktion, wobei für die dazugehörige Geschwindigkeitskonstante k_3 eine exponentielle Abhängigkeit gefunden wird.

Für den Kettenabbruch hat aus oben erwähnten Gründen nur Reaktion (VI,6) eine Bedeutung. Mit der Vereinigung von zwei Peroxyradikalen werden diese der Kette entzogen. Bei konstanter Temperatur hängt es damit von den Induzierungsraten r_1 und r_2 ab, auf welchem stationären Niveau die Reaktion autokatalytisch ablaufen wird. BATEMAN [77] gibt für die Autoxydation von Äthyllinolat folgende Werte der Reaktionskonstanten an:

$$k_2 = 10^7, \quad k_3 = 50 \quad \text{und} \quad k_6 = 2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l sek}^{-1}.$$

Diese sind mit analytisch chemischen Methoden bei 25°C in ihrer Genauigkeit nur größenordnungsmäßig bestimmt.

Peroxyde sind, wie schon erwähnt, nicht sehr stabil. Auf die Bedeutung der möglichen Zerfallsprodukte nach Reaktion (VI,7-11) soll nur kurz im Zusammenhang mit der "Trocknung" von Lacken und Firnissen hingewiesen werden. Liegen bei einer Substanz mehrere ungesättigte Verbindungen vor, wie etwa bei der Linolensäure 3 Doppelbindungen, so wird diese nicht nur durch Autoxydation "ranzig", sondern es kann mit dem Umweg über Seitenreaktionen zur Polymerisation von Molekülradikalen und Peroxyradikalen kommen.

Sehr wichtig ist die Tatsache, daß Peroxyde nach Reaktionen (VI,1b) ebenfalls die Kettenreaktion starten können. Bei Anregung durch

Licht werden vorhandene Hydroperoxyde RO_2H sogar bevorzugt aktiviert, so daß die Zusammensetzung der untersuchten Kohlenwasserstoffe beim Ablauf der Autoxydation eine entscheidende Bedeutung hat. So können auch Zusätze von Chemikalien in reinen Substanzen entweder als Initiatoren oder Inhibitoren wirksam werden. Stoffe, die leicht in Radikale zerfallen, wie z.B. Dibenzoylperoxyd, wirken beschleunigend durch die Lieferung von freien Radikalen, Inhibitoren greifen meist in Reaktion (VI,3) ein durch Umwandlung der Peroxyradikale in inaktive Radikale nach folgendem Schema:

(VI,12) $RO_2 + IH \rightarrow RO_2H + I\cdot$, dabei ist $I\cdot$ das Radikal der inhibierenden Substanz. Solche Stoffe werden auch als Antioxydantien bezeichnet, sind aber nur dann voll wirksam, wenn $I\cdot$ durch Resonanz stabilisiert ist und diese Gruppen außerdem wie beim Ionol mit vielen Substituenten umgeben sind. Beim Wegfall dieser sterischen Behinderung kann es unter Umständen zur Einleitung einer neuen Kette mit $I\cdot$ als Ausgang kommen.

Wie in Kap. II. ausführlich dargestellt, erzeugt ionisierende Strahlung freie Radikale. Wegen der großen verfügbaren lokalen Energie ist die Bildung nicht auf Stellen schwacher CH-Bindungen beschränkt, doch darf man aus zwei Gründen weiter mit der Annahme rechnen, daß die α -Position neben einer Doppelbindung bevorzugt ist:

1. Freie Valenzen mit ungepaarten Elektronen an anderen Stellen sind unter Umständen nicht stabilisiert, und es kommt zu einer Rekombination, bevor molekularer Sauerstoff wirksam werden kann.
2. Möglicher Protonentransfer sorgt aus energetischen Gründen für eine Bevorzugung der Stellen mit schwacher Wasserstoffbindung.

Ähnlich wie bei der Deutung der Strahlenwirkung auf Wasser gibt es mehrere Ansichten über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen unter Bestrahlung. Die Auffassung von DURUP [55,56] folgt im wesentlichen der eben dargestellten klassischen Theorie, nur daß die Initiation der Kette bei den Versuchen durch ionisierende Strahlung erfolgt. Die Forscherin findet, daß die Oxydation von Cumol bei kleinen Intensitäten proportional zur Wurzel aus der Dosisleistung ist, was auf eine bimolekulare Rekombination der erzeugten Radikale schließen läßt (Reaktionen VI,4-6). Außerdem ist ein deutlicher Temperatureinfluß festzustellen. β -Naphthol wirkt als Inhibitor einer Oxydation unter Bestrahlung und damit als "Schutz-

substanz". Bei Dosisleistungen > 20 r/min wird die Sauerstoffaufnahme der untersuchten Systeme unabhängig von der Dosisleistung. Dieser Effekt kann mit einem "Überangebot" von unter Strahleneinwirkung gebildeten Radikalen bezüglich Einleitung der Kettenreaktion erklärt werden.

Eine andere Auffassung des Oxydationsmechanismus stammt von BACH [44]. Nach ihren Experimenten kommt der Kettenreaktion im Bestrahlungsfall keine Bedeutung zu. Als Reaktionsprodukte treten Diperoxyde auf, die sich nach einer Gleichung

(VI,13) $RO_2 + R^{\cdot} \longrightarrow RO_2R^{\cdot}$ bilden sollen, und Hydroperoxyde werden in einer Reaktion

(VI,14) $RH^* + O_2 \longrightarrow RO_2H$ erzeugt, wobei RH^* ein angeregtes Molekül ist. Sie findet ferner, daß die Oxydation z.B. von Cyclohexan direkt proportional zur Dosisleistung und ein Einfluß der Temperatur nicht festzustellen ist.

Während DURUP mit maximal 200 rad/min arbeitete, wurden die Versuche von BACH bei Intensitäten von 4 bis 200 krad/min vorgenommen, so daß die Diskrepanz der Ergebnisse in den unterschiedlichen Dosisleistungen gesucht werden muß.

Bei sehr hohen Dosisleistungen ist aber die Kettenreaktion zu vernachlässigen, d.h. Gleichung (VI,3) spielt wegen der kleinen Konstanten k_3 gegenüber einer direkten Erzeugung von Peroxyradikalen und Rekombination nach (VI,6) keine Rolle, so daß auch kein Temperatureinfluß zu erwarten ist. Ist die Nachlieferung von Sauerstoff nicht ausreichend, so gewinnt Reaktion (VI,13) an Bedeutung. Die Annahme eines angeregten Moleküls zur Erklärung der Bildung von tatsächlich gefundenen Hydroperoxyden bei BACH nach (VI,14) hat nur hypothetischen Charakter. DURUP schlägt zur Stützung des klassischen Reaktionsmechanismus folgende ebenfalls wenig begründete "Ersatzreaktion" vor: (VI,15) $RO_2 + HO_2 \longrightarrow RO_2H + O_2$.

Nach diesen Ausführungen scheint es, als ob die Oxydation von organischen Verbindungen für kleine Dosisleistungen im wesentlichen mit der autokatalytischen Kettenreaktion erklärt werden kann.

Abweichungen bei größeren Dosisleistungen lassen sich nur zum Teil mit einfachen Hypothesen verstehen. Bei hohen Ionisationsdichten sind verwickelte Wechselwirkungen von Radikalen untereinander zu erwarten. Auf Grund der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit von Reaktionspartnern haben Sättigungseffekte wegen des überreichen Angebotes von strahleninduzierten Radikalen eine Bedeutung.

VII. Weitere Bestrahlungsversuche, Beschreibung der Lumineszenzabklingkurve und Diskussion der Ergebnisse. Bestimmung des Spektrums der Chemilumineszenz und chemische Beeinflussung der Lichtemission.

Da in vielen organischen Substanzen schon bei Zimmertemperatur unter Luftzutritt eine stationäre Lumineszenz beobachtet wird, folgert WASSILEW, daß diese mit der autokatalytischen Oxydation zusammenhängt. Unter Zugrundelegung des im vorigen Kapitel erläuterten Reaktionsmechanismus der Autoxydation kann nach seiner Ansicht nur bei der Rekombination von Radikalen mit einer Lichtemission gerechnet werden. Die auch schon von WASSILEW beobachtete Abhängigkeit vom vorhandenen Sauerstoff läßt die Hypothese zu, daß die Intensität proportional zur zeitlichen Abnahme der Peroxyradikalkonzentration durch Rekombination ist, d.h. (VII,1) $I = f \left. \frac{d[RO_2]}{dt} \right|_{\text{Rek.}}$, und damit eine echte Chemilumineszenz darstellt. Die Dimension des Proportionalitätsfaktors f ergibt sich bei Angabe der "Intensität" in Zahl der Lichtquanten pro l und sek zu mol^{-1} . Mit einer geschätzten Photonenausbeute der Reaktion von 10^{-3} bis 10^{-15} Quanten/Rekombinationsakt ergibt sich für f der Wert $3 \cdot 10^{15}$ bis $3 \cdot 10^8$ Quanten pro Mol umgesetzter Peroxyradikale.

Die Reaktionskinetik liefert (Gleichung (VI,6) des vorigen Kapitels) folgende Beziehung: (VII,2) $I = f k_6 [RO_2]^2$, die Intensität ist proportional zum Quadrat der Konzentration der jeweilig vorhandenen Peroxyradikale.

Die Temperaturabhängigkeit der Lichtemission läßt sich mit der Annahme des Reaktionsschemas der Autoxydation verstehen. Da nach chemischen Messungen nur die Geschwindigkeitskonstante k_3 eine Temperaturabhängigkeit besitzt, entsprechen die in Kap. V formal aus dem Anstieg der Lichtemission berechneten Aktivierungsenergien denen der Reaktion (VI,3). BATEMAN [77] gibt für Stoffe vom Ölsäuretyp den runden Wert von 9 und für Olefine mit 2 Doppelbindungen 6 kcal/mol an. Die gefundenen Energien für Ölsäure-n-butylester von 8,1 und für Linolsäureäthylester von 7,3 kcal/mol stimmen damit überein.

Es soll jetzt versucht werden, die Verringerung der Lichtemission nach Bestrahlung mit einer Abnahme der unter Strahleneinwirkung erhöhten Peroxyradikalkonzentration zu erklären. Die Intensität der Lumineszenz ist dabei in jedem Augenblick durch Gleichung (VII,2) gegeben. Differentiation nach der Zeit liefert:

$$(VII,3) \quad \frac{dI}{dt} = 2 f k_6 [RO_2] \frac{d[RO_2]}{dt}$$

Bei kurzen Bestrahlungszeiten soll die Einleitung der Kettenreaktion vernachlässigt werden; die Bildung von Peroxyradikalen ist dann nur durch Induzierung nach (VI,1b) merklich, und die Gesamtbilanz wird nach Abschalten der Strahlung durch die Rekombination beherrscht:

$$(VII,4) \quad \left. \frac{d[RO_2]}{dt} = - \frac{d[RO_2]}{dt} \right|_{\text{Rek.}}$$

Nach Einsetzen in (VII,3) erhält man folgende Differentialgleichung für die Intensität:

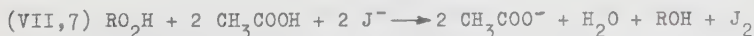
$$(VII,5) \quad \frac{dI}{dt} = - 2 \sqrt{\frac{k_6}{f}} I^{3/2} \quad . \text{ Mit } I = I_0 \text{ zur Zeit } t = 0$$

(Abschalten der Bestrahlung) ergibt sich nach Integration:

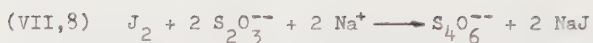
$$(VII,6) \quad \frac{1}{\sqrt{I}} - \frac{1}{\sqrt{I_0}} = \sqrt{\frac{k_6}{f}} t \quad , \text{ oder die Intensität ist im wesentli-}$$

chen umgekehrt proportional zum Quadrat der Abklingzeit t . In Abb. 16 ist eine berechnete Abfallkurve durch gemessene Punkte hindurchgelegt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung unter Berücksichtigung der schlechten Statistik bei den geringen Zählraten. Bei hohen Dosisleistungen und langen Bestrahlungszeiten findet man jedoch häufig größere Abweichungen von einer "bimolekularen" Abklingkurve, die besonders bei "A" in Abb. 13 deutlich werden. Die Vermutung, daß ausgeprägtere Intensitätsspitzen ihre Ursache in einer höheren Peroxydkonzentration und damit direkter Anregung nach (VI,1b) mit anschließender Rekombination besitzen, liegt nahe. Eine Untersuchung der Proben ergibt für "B" tatsächlich einen etwa zehnfach höheren Peroxydgehalt als für "A".

Zur Bestimmung von Hydroperoxyden in Fetten (Feststellung ihrer "Ranzidität") wird trotz aller Nachteile noch immer die Titrierung von befreitem Jod in saurer Lösung empfohlen. Die von WHEELER [71] angegebene Methode wurde von HENDERSON [76] verbessert: 0,3 - 0,5 gr Fettsäure werden in einen 100 ml Kolben eingewogen und 15 ml einer Mischung von zwei Teilen Eisessig und einem Teil Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt. Nach Zugabe von 1 ml gesättigter KJ-Lösung wird exakt eine Minute geschüttelt. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Dann werden 50 ml Aqua dest. hinzugefügt, und das befreite Jod sofort mit einer 0,005 n Natriumthiosulfatlösung titriert nach der bekannten Reaktion:



Zur Charakterisierung des Peroxydgehaltes wird die sog. Peroxydzahl P_z angegeben: Anzahl der Millimole Peroxyd /gr Öl, die sich aus folgender Formel berechnet:

$$(VII,9) \quad P_z = \frac{n}{2} \frac{V}{G}$$

Dabei ist n die Normalität der Thiosulfatlösung

V die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung in cm^3

G Gewicht der Ölmenge in gr

Mit der starken Ansäuerung der Proben wird erreicht, daß die ungesättigten Doppelbindungen der Fettsäuren kein freies Jod absorbieren und dadurch die Messung verfälschen. Selbst bei sorgfältigem Arbeiten (z.B. Einhalten konstanter Titriergeschwindigkeit und Sauerstoffabschluß) ergeben sich jedoch noch ganz beträchtliche Streuungen der Meßwerte, so daß mit diesem Verfahren nur eine Genauigkeit von $\pm 20\%$ erreicht werden kann.

Drei Proben verschiedener Peroxydkonzentration werden mit jeweils gleicher Dosis und Dosisleistung bestrahlt, und die Höhe der Intensitätsspitze wird auf doppelt logarithmischem Papier (nach Abzug der Impulsrate des stationären Zustands) in Imp/min über P_z aufgetragen. Trotz großer Schwankungsbreiten läßt sich ein deutlicher Anstieg der Spitze mit höherer Peroxydzahl feststellen (Abb.17).

Unterschiedliche Peroxydzahlen lassen sich auf verschiedene Weise durch künstliche Alterung der Proben erzielen. Durch Zugabe von Startern wie Dibenzoylperoxyd kann man den Vorgang gut unter Kontrolle halten. Nach Abreaktion der gelösten Substanzmenge unter verstärkter Lichtemission stellt sich der alte stationäre Zustand bei erhöhter Peroxydzahl nach einigen Tagen wieder ein. Bei verstärkter Anregung der Autoxydation mit UV und gleichzeitiger Temperaturerhöhung wird der Reaktionsablauf sehr heftig, und die Proben zeigen nach zwei Monaten! noch eine deutlich höhere Lichtemission, als bei Zimmertemperatur normal zu erwarten ist. Der Nachweis von Peroxyden ist, wie aus einigen Veröffentlichungen entnommen werden kann, auch heute noch ein großes Problem [59]. Verschiedene Nachweisverfahren ergeben durchaus unterschiedliche Peroxydkonzentrationen, was letztlich in der Anwesenheit einer Vielzahl von Peroxyden in organischen Substanzen mit verschiedenem Oxydationspotential begründet ist. Dementsprechend ergeben Reduktionsmittel (Elektronendonatoren)

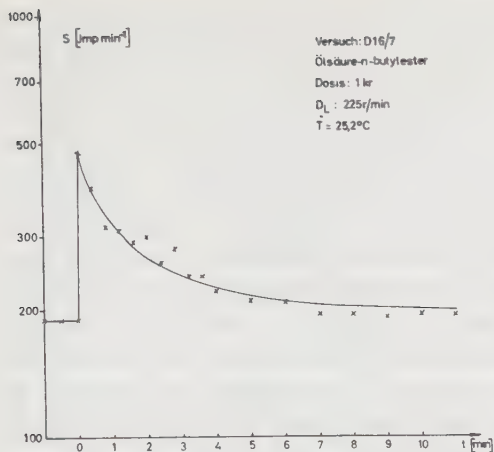


Abb.16: Bimolekulare Abklingkurve der Lumineszenz für Ölsäure-n-butylester. Den gemessenen Punkten wurde eine Kurve durch Rechnung eingepasst.

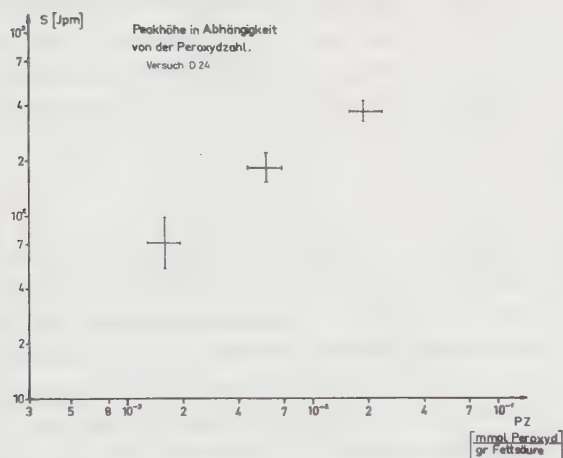


Abb.17: Höhe der Intensitätsspitze bei verschiedenen Proben Ölsäure-n-butylester in Abhängigkeit von ihrer Peroxydzahl P_Z unter sonst gleichen Bestrahlungsbedingungen.

je nach ihrer Stärke unterschiedliche Ergebnisse.

Ein Versuch zeigt deutlich, daß sich unter Strahleneinwirkung mindestens zwei verschiedene Prozesse überlagern: eine schnelle Anregungsphase und eine langsame Einleitung der Kettenreaktion. Aufgetragen ist in Abb. 18' die Abhängigkeit der Intensitätsspitze für 5 cm^3 Ölsäure-n-butylester von der Bestrahlungszeit in Minuten, Parameter ist die Dosisleistung. Nach einem schnellen Anstieg erfolgt ein Einmünden in einen "quasistationären" Zustand unter Bestrahlung. Die Neigung des Plateaus ist abhängig von der Induzierungsrate der Radikale unter Bestrahlung und damit bei höheren Dosisleistungen ausgeprägter. Hier zeigt sich deutlich eine sog. Induktionsperiode der vorliegenden Kettenreaktion. Die gemessenen Kurven stellen ja nach der Hypothese von WASSILEW ein direktes Maß für die jeweils vorhandene Peroxyradikalkonzentration unter Strahleneinwirkung dar. Durch die direkte Anregung vorhandener Peroxyde steigt die Intensität zunächst sehr schnell an; die Bildung von weiteren Peroxyradikalen aus Molekülradikalen nach Reaktion (VI,2) erfolgt, aus der geringen Steigung des Plateaus zu schließen, sehr langsam. Zu einer genauen Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Lichtemission nach Bestrahlung soll nun das gekoppelte System der kinetischen Gleichungen betrachtet werden. Bei Vernachlässigung der Reaktionen (VI,4,5) erhält man folgende Differentialgleichungen:

$$(VII,10) \quad \frac{d[R\cdot]}{dt} = -k_2[O_2][R\cdot] + k_3[RH][RO_2] + r_1$$

$$(VII,11) \quad \frac{d[RO_2]}{dt} = k_2[O_2][R\cdot] - k_3[RH][RO_2] - k_6[RO_2]^2 + r_2$$

Dabei sind die k_i die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (VI,2,3,6), in den eckigen Klammern stehen wie üblich Konzentrationen, RH ist dabei die bestrahlte Substanz, $R\cdot$ und RO_2 sind freie Radikale. Die Konstanten r_1 und r_2 haben die Bedeutung von "Induzierungsraten", d.h. beschreiben die Bildung von Radikalen aus den vorhandenen Molekülen bzw. Peroxyden als mögliche Träger neuer Ketten unter Temperatur-, Licht- oder Strahleneinfluß. Gesucht wird als Lösung dieser gekoppelten Differentialgleichungen die Zeitabhängigkeit der Peroxyradikalkonzentration, besser die ihres Quadrates, welches proportional zur Intensität der Chemilumineszenz sein soll. Wie die konstante Lichtemission einer Substanz ohne

Strahleneinwirkung zeigt, kann sicher im Gleichgewicht bei Zimmertemperatur mit einem stationären Zustand gerechnet werden. Dies bedeutet das Verschwinden der linken Seiten in obigem Gleichungssystem: Einer Abnahme der Peroxyradikalkonzentration nach Reaktion (VI,3) und unter Lichtemission nach (VI,6) entspricht eine gleichgroße Zunahme nach Reaktion (VI,2) sowie einer evtl. Induzierung nach (VI,1b), so daß die Gesamtbilanz gerade ausgeglichen ist.

Im Bestrahlungsfall sind die Verhältnisse jedoch wesentlich unübersichtlicher. Je höher die Dosisleistung ist, um so größer wird die Radikalinduzierung sein, doch ist hier nur der Bruchteil der gebildeten Radikale interessant, der in die Kettenreaktion eingekoppelt wird. Deshalb darf man r_1 und r_2 nur so zur Dosisleistung in Beziehung setzen, daß eine Erhöhung der Strahlenintensität eine Vergrößerung von r_1 und gleichzeitig je nach vorhandener Peroxydkonzentration auch eine Vergrößerung von r_2 bedeutet. Wären keine chemischen Reaktionen möglich, so würde sich unter Bestrahlung bald ein Gleichgewicht zwischen Induktion und Rekombination ausbilden, hier ist in r_1 und r_2 praktisch die Nachlieferung von in der Reaktion verbrauchten Kettenträgern enthalten, bei ausreichendem Sauerstoffangebot praktisch nur nach Gleichung (VI,6). Die gemessenen Kurven in Abb. 18 zeigen deutlich, daß unter Strahleneinwirkung zunächst nicht mit einem stationären Zustand gerechnet werden darf. Der langsame Anstieg des Plateaus bedeutet eine Zunahme der Peroxyradikalkonzentration, d.h. $\frac{d[RO_2]}{dt} > 0$. Für die Bilanz der Molekülradikale R läßt sich daraus nichts ableiten, doch muß auch hier mit einer zeitlichen Änderung gerechnet werden. Bei dem hohen Radikalangebot unter Strahleneinwirkung überwiegen die Kettenanfänge die Kettenabbrüche, die Reaktion wird langsam angekurbelt, auffällig dadurch, daß nach langen Bestrahlungszeiten die Intensitätsspitze weniger ausgeprägt ist und die langsame Abklingphase an Gewicht gewinnt. Die Versuche von DURUP zeigen, daß erst nach sehr langen Zeiten unter Strahleneinwirkung ein neuer stationärer Reaktionsablauf zu erwarten ist.

Im folgenden Versuch wird besonders deutlich, daß der schnellen Abnahme der Lichtemission nach Bestrahlung eine langsame überlagert ist. In Abb. 19 oben ist der normale Verlauf der Abklingkurve bei 25°C nach Bestrahlung mit 8 kr zu sehen. Anschließend wird die Temperatur auf 46,2°C erhöht, die Lichtemission nimmt zu. Nach noch-

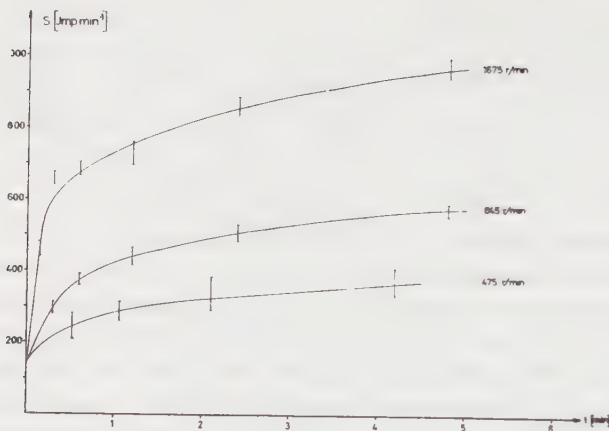


Abb. 18:
Abhängig-
keit der
Höhe der
Intensi-
tätsspit-
ze von
der Be-
strahlungs-
zeit in
Minuten.
Parameter
ist die
Dosislei-
stung.

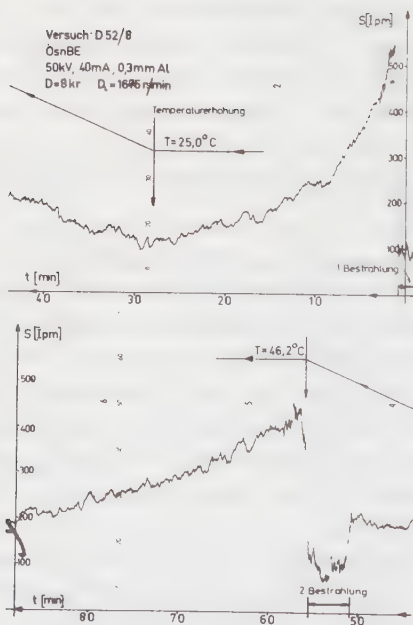


Abb. 19: Abklingkurve
der Lumineszenz von
Ölsäure-n-butylester
nach Bestrahlung bei
Zimmertemperatur (oben).
Danach Temperaturer-
höhung und zweite Be-
strahlung, wobei eine
Verformung der Ab-
klingkurve beobachtet
wird. (unten).
Fortlaufende Zeit-
achse von rechts nach
links.

maliger Bestrahlung bei erhöhter Temperatur wird praktisch ein Ausbleiben der Intensitätsspitze beobachtet, der Abklingvorgang ist jedoch wesentlich verlängert.

Zur Deutung dieser Versuchsergebnisse soll das Differentialgleichungssystem näher betrachtet werden. In einer etwas übersichtlicheren Form schreibt es sich:

$$(VII,12) \quad \dot{x} = -c_1 x + c_2 y + c_4$$

$$(VII,13) \quad \dot{y} = c_1 x - c_2 y - c_3 y^2 + c_5$$

Dabei sind x und y die Radikal-bzw. Peroxyradikalkonzentrationen, $\dot{x}$ und $\dot{y}$ ihre zeitlichen Ableitungen. Die c_i bezeichnen im einzelnen:

$$c_1 = k_2 [O_2], \quad c_2 = k_3 [RH], \quad c_3 = k_6, \quad c_4 = r_1 \quad \text{und} \quad c_5 = r_2$$

Unter der berechtigten Annahme, daß Änderungen der Sauerstoffkonzentration sowie der untersuchten Substanz innerhalb der Meßzeit klein sind, dürfen c_1 und c_2 neben c_3 im Temperaturgleichgewicht als konstant betrachtet werden, c_4 und c_5 sind dann beim unbeeinflussten Ablauf der Autoxydation ebenfalls Konstanten, im Bestrahlungsfall hängen sie jedoch von der Dosisleistung ab. Um die Zeitabhängigkeit der Lumineszenz zu erhalten, ist das gekoppelte Gleichungssystem nach y zu integrieren und anschließend y^2 zu bilden.

Durch nochmalige Differentiation nach der Zeit läßt sich aus den beiden Differentialgleichungen 1. Ordnung eine von 2. Ordnung in y bilden

$$(VII,14) \quad \ddot{y} + (c_1 + c_2 + 2yc_3) \dot{y} + c_1 c_3 y^2 - c_1 (c_4 + c_5) = 0$$

Unter vorgegebenen Anfangsbedingungen für $\dot{y}$ und y könnte man eine Integration vornehmen.

Wesentlich übersichtlicher und chemisch anschaulicher ist jedoch das System der einfachen Gleichungen. Zur Behandlung bietet sich der elektronische Analogrechner an, bei dem x und y als zeitabhängige Spannungswerte auf einem Oszillographen oder Schreiber (je nach Rechengeschwindigkeit) dargestellt werden können. Das Prinzipschaltbild der Programmierung für diesen Fall ist in Abb. 20 zu sehen, es kann allerdings hier nicht näher auf die Wirkungsweise eines Analogrechners eingegangen werden [95].

Zur Rechnung ist eine Abschätzung über die Maximalwerte der Variablen und ihrer Zeitableitung sowie über die Größe der Konstanten notwen-

dig. Leider lassen sich nur über c_1 bis c_3 Annahmen machen, wenn man die von BATEMAN angegebenen Werte der Reaktionskonstanten als richtig annimmt. Damit ergibt sich, daß um jeweils etwa zwei Größenordnungen $c_3 > c_1 > c_2$ ist. Die in Abb. 18 dargestellten Abklingkurven können deshalb nur qualitativ zur Interpretation der Versuchsergebnisse herangezogen werden. Bei ihnen ist y^2 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Abb. 20 oben links zeigt den Verlauf der Lumineszenzkurven von Substanzen verschiedener Peroxydkonzentration. Kurve "A" erhält man, indem eine gewisse "Radikalerzeugung" am Analogrechner durch Festlegung der Konstante c_4 eingestellt wird. Anschließend wird näherungsweise unter Bestrahlung ein stationärer Zustand angenommen, d.h. der Anstieg von y im Plateau der Kurven auf Abb. 17 als klein vernachlässigt und $\dot{y}$ sowie auch $\dot{x}$ auf Null gebracht. Nach Abschalten der "Strahlung" ($c_4 = 0$) ergibt sich dann eine Abklingkurve vom Typ "A". Im Falle von "B" wird analog vorgegangen, nur wird zusätzlich mit der Konstanten c_5 eine Peroxyradikalerzeugung aus vorhandenen Peroxyden simuliert und der Kurve "A" überlagert.

Die Kurvenverläufe in Abb. 20 oben rechts entsprechen den gemessenen Kurven in Abb. 17. Man geht dabei vom stationären Zustand der Lichtemission bei Zimmertemperatur aus und schaltet dann eine Induzierung von Radikalen durch Einstellung von c_4 und $c_5 > 0$ ein. Die Kurven 1 bis 3 entsprechen dabei verschiedenen Dosisleistungen. Der schnelle Anstieg im Anfang kann dabei formal einer Anregung von Peroxyden ($c_5 > 0$) zugeschrieben werden, der langsame einer allmählichen Einleitung der Kettenreaktion durch Erzeugung von x und y und Einkopplung über die gegen c_3 kleinen Konstanten c_1 und c_2 . Beim Versuch, das Experiment in Abb. 19 mit dem Analogrechner nachzubilden, stößt man auf Schwierigkeiten. Kurve 1 in Abb. 20 unten links stellt zunächst ein Abklingen der Lumineszenz in einer Probe mit einem gewissen Peroxydgehalt dar, entsprechend Abb. 19 oben. Eine Temperaturerhöhung bedeutet nach früheren Bemerkungen eine Vergrößerung der Geschwindigkeits-Konstanten k_3 bzw. hier c_2 . Unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergie von Ölsäure-*n*-butylester bedeutet eine Temperaturerhöhung von 21°C eine Erhöhung der Konstanten k_3 um etwa den Faktor drei. Doch selbst bei Vergrößerung von c_2 auf den zehnfachen Wert bekommt man nur einen Verlauf der Abklingkurve nach 2, d.h. nur eine Veränderung des zeitlichen Verlaufs der Peroxyradikalkonzentration im unteren Teil der Kurve. Nun darf aber im Falle

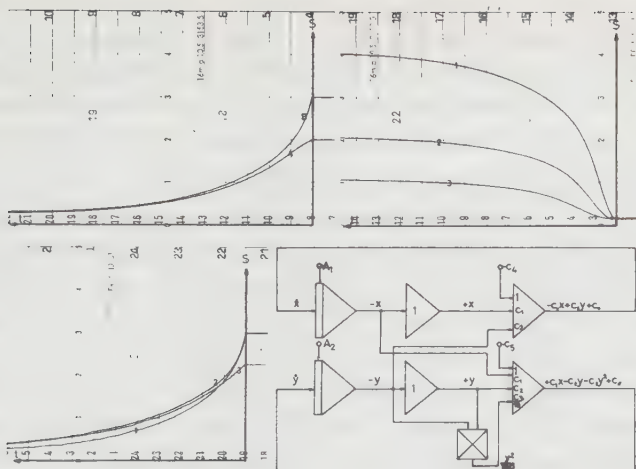


Abb.20: Lösung des Systems der kinetischen Gleichungen der klassischen Kettenreaktion mit dem Analogrechner für verschiedene simulierte Experimente(Beschreibung siehe Text).

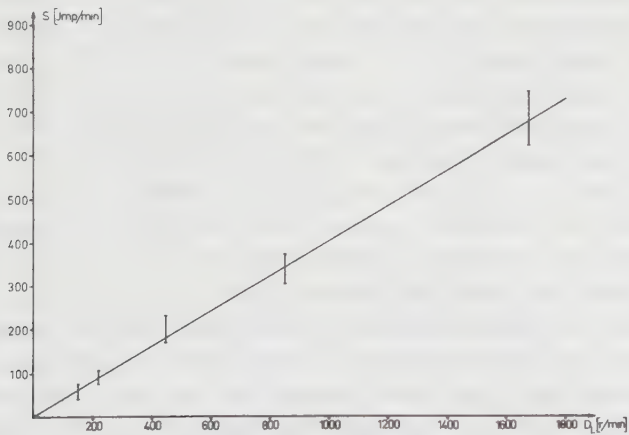


Abb.21: Abhängigkeit der Intensitätsspitze von der Dosisleistung bei jeweils gleicher Bestrahlungszeit (1 Minute).

höherer Temperatur wegen der beschleunigten Einleitung der Kettenreaktion der Anstieg des Plateaus in Abb. 18 nicht mehr vernachlässigt werden. Zunahme der Peroxyradikalkonzentration (Einstellung von $y > 0$ am Analogrechner) senkt die Intensitätsspitze ab und liefert eine Kurve 3 entsprechend der unteren Hälfte in Abb. 19.

Durch Variation der Anfangsbedingungen für x und y sowie der Parameter c_4 und c_5 , welche die jeweilige Induzierung der zur Kettenreaktion verfügbaren Radikale beinhalten, lassen sich praktisch alle Kurvenformen simulieren. Die Ergebnisse am Analogrechner können jedoch nur zu einer bedingten Interpretation der Experimente herangezogen werden, solange nicht Zahlenwerte über die wirklichen Verhältnisse vorliegen. Genaue Angaben sind aber nur äußerst schwer zu gewinnen, da ein anoxydiertes System bereits eine Menge von "Verunreinigungen", die durch ihre Wechselwirkungen in Seitenreaktionen (VI, 7-11) das einfache Schema der Kettenreaktion beliebig komplizieren können, enthält.

Die hier gefundene schnelle bimolekulare Abklingphase der Lichtemission bei höheren Hydroperoxydkonzentrationen deutet auf eine schnelle Rekombination von Peroxyradikalen hin. Nach längeren Bestrahlungszeiten und erhöhter Temperatur zeigt die langsame Abnahme der Chemilumineszenz, daß der Verlust von RO_2 mit der eingeleiteten Kettenreaktion nicht ganz ausgeglichen werden kann. Die Rekombination überwiegt die Erzeugung nach Abschalten der Bestrahlung, so daß früher oder später der stationäre Zustand der Lichtemission im Temperaturgleichgewicht wieder erreicht wird.

Die Hypothese von WASSILEW, nach der eine Rekombination von Peroxyradikalen für die Chemilumineszenz verantwortlich ist, wird durch die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit gestützt; ein Experiment deutet jedoch auf eine Komplikation hin.

Peroxyde, die für die Intensitätsspitze verantwortlich gemacht werden, haben die Form RO_2R' , wobei R' auch ein H-Atom sein kann. Eine Anregung wird aus chemischen Gründen immer zu einer Radikalaufspaltung $RO_2 + R'$ führen, so daß nach Gleichung (VII,2) die Intensitätsspitze proportional zur Wurzel aus der Dosisleistung sein sollte. In Abb. 21 ist die "Peakhöhe" für kurze Bestrahlungszeiten als Funktion der Strahlenintensität aufgetragen. Es ergibt sich eine lineare Beziehung. Die einfachste Erklärung für dieses Verhalten findet sich bei WASSILEW, der einen verbleibenden Rest der Lichtemission nach Verbrauch des Sauerstoffs in seinen abge-

geschlossenen Systemen den beiden Reaktionen (VI,4) und (VI,5) zuschreibt, allerdings mit verringerter Quantenausbeute. Nachdem hier eine Beziehung zwischen Intensitätsspitze und Hydroperoxydkonzentration gefunden wird, scheint wenigstens ein Rekombinationspartner ein Peroxyradikal sein zu müssen, so daß mit Reaktion (VI,5) die lineare Abhängigkeit von der Dosisleistung erklärt werden könnte.

Eine Deutung der Intensitätsspitze durch eine einfache Anregung von Teilen des Systems ist, wie weiter unten noch ausgeführt wird, nicht ausgeschlossen. Daß evtl. eine Lichtemission bei Molekülen vorhanden ist, die nicht in die Kettenreaktion eingekoppelt werden und damit auch den kinetischen Gleichungen nicht gehorchen, ist möglich. Die Annahme einer noch schnelleren Abkling- und Anregungsphase würde die zwischen Abb. 18 und Abb. 20 oben rechts bestehenden Unterschiede erklären. Sicher ist, daß jedoch mindestens ein Teil der durch r_2 beschriebenen Peroxydanregung in Wechselwirkung mit dem chemischen System tritt, wie Abb. 19 und die dazugehörige Kurve am Analogrechner zeigen.

Die Untersuchung des Spektrums ist von gewissem Interesse zur Bestimmung der bei der Chemilumineszenz freigesetzten Energie. Da die Impulsraten der Lichtemission sehr gering sind, bietet sich aus Intensitätsgründen die Verwendung von breitbandigen Interferenzfiltern an. Zur Ausmessung der spektralen Verteilung wird ein Satz mit sieben Filtern, der den Bereich von 350 - 750 nm überstreicht, verwendet (Filtraflex der Fa. Balzers). In Abb. 22 sind die Durchlässigkeiten der Filter, mit der spektralen Empfindlichkeit des Multipliers gewichtet, aufgezeichnet. Man sieht, daß eine Messung nur mit den Filtern K_1 bis K_5 sinnvoll ist, da ab 650 nm die Quantenausbeute der Photokathode null ist.

Die Messung des Spektrums der Chemilumineszenz erfolgt nach folgendem Schema: Zunächst wird durch Temperaturerhöhung und Strahleneinwirkung für eine kräftige Anregung der Kettenreaktion in den Substanzen gesorgt. Dabei kann man Intensitäten erreichen, die von ca. 500 Imp/min innerhalb der Meßzeit von etwa 5 Stunden nur auf rund 400 Imp/min abfallen. Dann werden die Filter nacheinander in die Halterung FH in der Apparatur eingeschoben, wobei man jeweils den mittleren "Nulleffekt" des Glasfilters vom Meßwert abzieht. Anschließend müssen die Ergebnisse mit dem Intensitätsabfall korrigiert werden. Zur relativen Auswertung wird die gewichtete Durchlaßkurve der Filter, wie in Abb. 22 gezeigt, der Fläche nach durch ein kastenförmiges Profil angenähert. Es ergeben sich somit folgende

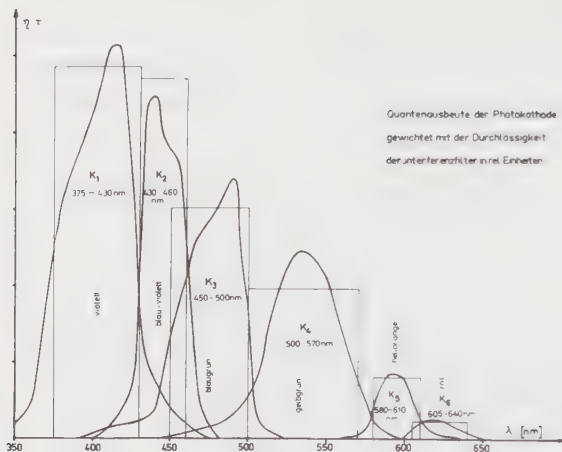


Abb.22:
Zerlegung
des sicht-
baren Spek-
tralbereichs
mit Hilfe
von Inter-
ferenzfil-
tern.

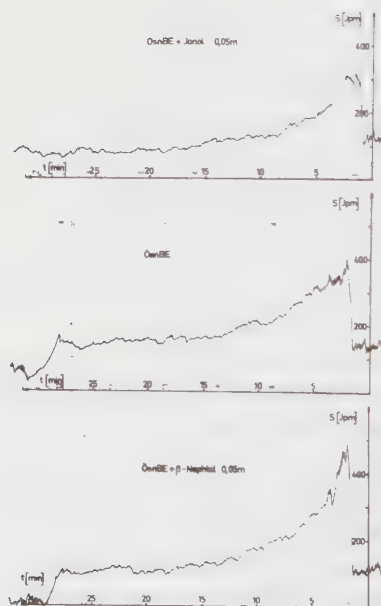


Abb.23: Beein-
flussung der
Abklingkurve
von Ölsäure-n-
butylester (Mitte)
durch Zusatz von
Ionol 0,05 m
(Oben) und β-Naph-
tol 0,05 m (Unten).
Dosis 10 kr, Do-
sisleistung
1675 r/min.

Spektralbereiche:

$\bar{\eta}_i \bar{\tau}_i b_i [\text{nm}]$

K_1 : 375 - 430 nm,	violett	0,668
K_2 : 430 - 460 nm,	blauviolett	0,353
K_3 : 450 - 500 nm,	blaugrün	0,378
K_4 : 500 - 570 nm,	gelbgrün	0,344
K_5 : 580 - 610 nm,	hellorange	0,060

Die Größe der Flächen ist ein Maß für die "Effektivität" der Messung, d.h. die Impulsraten in den einzelnen Spektralbereichen müssen noch durch eine Größe $\bar{\eta}_i \bar{\tau}_i b_i$ dividiert werden, wobei $\bar{\tau}_i$ eine mittlere Durchlässigkeit der Filter und $\bar{\eta}_i$ eine mittlere Quantenausbeute der Photokathode für den angegebenen Teil des Spektrums darstellt, während b_i die jeweilige Breite in nm angibt.

Man erhält dann für Ölsäure-n-butylester folgenden relativen Verlauf in den Spektralbereichen K_i :

$K_1 = 0,13$, $K_2 = 0,33$, $K_3 = 0,30$, $K_4 = 0,10$ und $K_5 = 0,13$, d.h. ein deutliches Maximum der Lichtemission im Blauviolett-Blaugrünen. Linolsäureäthylester zeigt im Spektrum keinen signifikanten Unterschied, dagegen hat die Lumineszenz des Glases folgende relative spektrale Verteilung:

$K_1 = 0,45$, $K_2 = 0,41$, $K_3 = 0,14$, K_4 und K_5 nicht meßbar. Unterhalb 350 nm ist, wie mit einem UV-undurchlässigen Filter festgestellt werden kann, in beiden Fällen keine Emission mehr vorhanden. Ob die Lumineszenz im steilen Teil der Abklingkurve eine andere spektrale Verteilung besitzt als im flachen bzw. im stationären Zustand, läßt sich nicht messen, weil die bei der Röntgenanregung im Strahlengang verbleibenden Filter durch Streustrahlung zu einem starken Eigenleuchten angeregt werden. Dieses überlagert, wie früher schon erwähnt, die Meßeffekte.

Die Genauigkeit der spektralen Messungen ist wie bei allen Impulszählungen in erster Linie durch die Meßzeit bestimmt. Häufige Kontrollen mit dem Eichpräparat deuten auf keine zeitlichen Veränderungen der Photokathodenempfindlichkeit hin. Trotzdem kommt man bei der Aufnahme der Spektren über eine relative Genauigkeit von $\pm 20\%$ nicht hinaus, da der mittlere Nulleffekt des Multipliers über längere Zeiten Verschiebungen zeigt.

Bei der Bestimmung der absoluten Photonenrate in Abhängigkeit von der Wellenlänge muß an die Schlußbemerkungen des Kap. IV erinnert werden.

Durch Einschalten der Filter in den Strahlengang kommen neue unübersichtliche Abweichungen von der idealen Versuchsanordnung hinzu. Trotzdem soll hier versucht werden, in einer Abschätzung absolute Werte größenordnungsmäßig anzugeben. Gesucht ist für Ölsäure-n-butylester im stationären Zustand bei Zimmertemperatur die Anzahl der Photonen pro cm^3 und sek in den Spektralbereichen K_1 bei einem Signal am Multiplier von 5 Imp/min über dem Rauschen. Dazu muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den gemessenen Proben um Volumenstrahler handelt. Aus einer Schichtdicke von 1 mm hat man nach Abb.11 mit einem Signal von etwa 50 Imp/min zu rechnen. Formel (IV,3) für die einzelnen Spektralbereiche geschrieben lautet:

$$(VII,15) \quad e_{g1} = \frac{S_1}{\bar{n}_1 \bar{c}_1 \pi F \sin^2 u}$$

Die Messungen der spektralen Verteilung werden bei größeren Schichtdicken und höheren Impulsraten vorgenommen. Nimmt man an, daß dadurch keine Verschiebungen im Spektrum auftreten, so läßt sich die relative Verteilung für 50 Imp/min auf die einzelnen Bereiche ausrechnen:

$S_1 = 7.1$, $S_2 = 9.5$, $S_3 = 9.25$, $S_4 = 2.9$ und $S_5 = 0.85$ Imp/min.

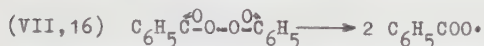
Dies ist ungefähr nur 80% des Betrages, der theoretisch zu erwarten wäre, erklärlich aus den näherungsweise als kastenförmig angenommenen Durchlaßkurven der Filter sowie Reflexionsverlusten an den Glasflächen. Damit ergeben sich aus einer Schichtdicke von 1 mm für die Spektralbereiche K_1 folgende "Photonenstrahlungsdichten":

$e_{g1} = 0.34$, $e_{g2} = 0.47$, $e_{g3} = 0.72$, $e_{g4} = 0.35$ und $e_{g5} = 0.25$ Phot./ $\text{cm}^2 \text{sek}$

Bei der Betrachtung der Proben als Volumenstrahler muß nach ihrer Lichtemission in den vollen Raumwinkel 4π gefragt werden. Man erhält dann die Angabe Photonen/ $\text{cm}^3 \text{sek}$. Die obigen Werte aus einer Schichtdicke von 1 mm sind für eine Umrechnung sicherlich zu klein und können nur als eine untere Grenze angesehen werden. Für den gesamten Spektralbereich wird die Abschätzung 10^3 Photonen/ $\text{cm}^3 \text{sek}$ in etwa eine obere Grenze darstellen,

Am Schluß dieses Kapitels soll noch auf einige Experimente eingegangen werden, bei denen der Einfluß verschiedener chemischer Zusätze auf das System Ölsäure-n-butylester untersucht wird. Wie schon erwähnt, kann durch Zugabe von radikalliefernden Stoffen die Reaktion beschleunigt und damit die Lichtemission erhöht werden.

Der Zerfall von Dibenzoylperoxyd wird bei Anwesenheit von freien Radikalen induziert, und zwar bilden sich aus



zwei Benzoatradikale, die nun ihrerseits Reaktionsketten einleiten können. Man hat bei Konzentrationen von 0.05 m mit einer Anhebung der Lichtemission bei Zimmertemperatur um den Faktor 4 bis 5 zu rechnen. Nach etwa 50 Stunden ist der chemische Umsatz beendet, was sich in einer Abnahme der Lumineszenz bemerkbar macht. Das Spektrum unterscheidet sich nicht deutlich von dem bei normalem Reaktionsablauf ohne Zugabe von Startern. Der Einfluß von Strahlung auf das reagierende System ist nicht sehr groß, d.h. die Kettenreaktion kann, wenn sie bereits chemisch stark angeregt ist, durch Strahleneinwirkung nicht noch weiter beschleunigt werden. Nach Abreaktion des Starters ist dagegen die Intensitätsspitze ausgeprägt, der meßbare Hydroperoxydgehalt entsprechend hoch.

Tokopherol (Vitamin E) ist ein starkes Antioxydans, deshalb wird nach Zugabe (0.05 m) zu Ölsäure-n-butylester eine Verringerung der Lichtemission erwartet. Stattdessen beobachtet man nach einer Induktionsperiode von einigen Stunden eine beträchtliche Erhöhung der Chemilumineszenz im stationären Zustand. Außerdem ist eine signifikante Verschiebung im Spektrum zu kürzeren Wellenlängen festzustellen. Es ergibt sich folgende relative spektrale Verteilung:

$K_1 = 0.13$, $K_2 = 0.53$, $K_3 = 0.24$, $K_4 = 0.10$ und K_5 nicht meßbar, d.h. ein deutliches Maximum im Blauvioletten.

Verschiedene Stoffe wirken nicht sehr deutlich auf den stationären Zustand, jedoch stark auf den Verlauf der Lichtemission nach Bestrahlung ein. So hat Ionol (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) als Antioxydans eine merkliche Verkleinerung der Intensitätsspitze sowie der Lumineszenz in der nachfolgenden langsamen Abklingphase zur Folge. β-Naphtol, ein Stoff der vielfach als Inhibitor in strahleninduzierten Reaktionen Verwendung findet, gibt zunächst eine Erhöhung des Intensitätspeaks gegenüber chemisch nicht beeinflusstem Ölsäure-n-butylester, dann aber ebenfalls eine verringerte Lichtemission. In Abb.23 sind die Abklingkurven nach einer Bestrahlung mit 10 kr und hoher Dosisleistung über eine Zeitdauer von 25 Min. dargestellt.

Eine Deutung der Effekte soll an Hand der Darstellung in Kap. VI versucht werden. Danach ist ein Inhibitor nur dann voll wirksam,

wenn seine radikalische Struktur stabilisiert und außerdem sterisch geschützt ist. Dies ist vom Ionol bekannt; der Einfluß dieses Stoffes macht sich hier in einer Abnahme der Lichtemission bemerkbar und wird mit dem Wegfang von Peroxyradikalen erklärt. Vitamin E inhibiert durch Abgabe eines H-Atoms ebenfalls die Kettenreaktion am Ölsäuremolekül, aber mit dem Unterschied, daß es schließlich selbst oxydiert wird. Man kann die Autoxydation von Tokopherol auch isoliert untersuchen und findet dann eine Lichtemission mit der gleichen spektralen Verteilung wie oben angegeben. Auf Grund der Verschiebung im Spektrum gegenüber reinem Ölsäure-n-butylester muß bei der Rekombination zwischen Peroxyradikalen des Vitamin E mit einem höheren Energieumsatz gerechnet werden. Die Anwesenheit von β -Naphtol macht sich vor allem in einer Erhöhung der Intensitätsspitze bemerkbar. In der Strahlenchemie wird dieser Stoff als besonders effektiver Radikalfänger angesehen, so daß sich eine Interpretation der ausgeprägten Spitze als eine Vereinigung zwischen strahleninduzierten Radikalen des β -Naphtol unter Rekombinationsleuchten aufdrängt.

An Hand dieser letzten Experimente sollen nur Möglichkeiten angedeutet werden, wie eine Verfeinerung der Meßapparatur (bessere spektrale Auflösung, Bestimmung des Spektrums in der schnellen Abklingphase) die Untersuchung der Wirkung verschiedener Substanzen auf chemisch oxydierbare Systeme unter Strahleneinwirkung erlaubt und damit weitere Einblicke in Reaktionsmechanismen erhoffen läßt.

VIII. Energetische Betrachtung und chemische Deutung der Lumineszenzvorgänge.

Wie schon angedeutet, gehören zum Auftreten einer Chemilumineszenz zwei Voraussetzungen:

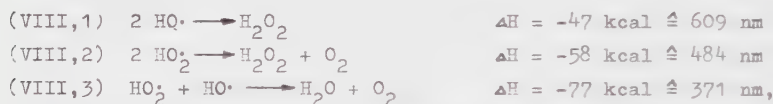
1. Der bei einem chemischen Umsatz freiwerdende Energiebetrag muß die Anregungsenergie des Lichtes übersteigen, d.h. bei einer Wellenlänge von 400 nm muß $\Delta H \geq 71$ kcal/mol sein.
2. In dem untersuchten System sind ein oder mehrere mögliche elektronische Anregungszustände notwendig, damit die Energie als Lichtemission in Erscheinung treten kann.

Während in den russischen Arbeiten diese Punkte nicht näher untersucht werden, findet sich bei STAUFF eine ausführliche Diskussion über mögliche Mechanismen der Chemilumineszenz. Die in seinen Versuchen gefundenen Photonenraten werden von ihm mit 10^5 Photonen/cm³sek abgeschätzt. In den Experimenten dieser Arbeit beträgt die gesamte Lichtemission bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen bei Zimmertemperatur im stationären Zustand unter Berücksichtigung der in den Kap. III und VII diskutierten Verluste rund 10^3 Photonen/cm³sek.

Einige Experimente von STAUFF über Chemilumineszenz bei Oxydationsreaktionen mit Wasserstoffperoxyd werden in der hier verwendeten Apparatur wiederholt.* Vor allem zeigen Reaktionen zwischen Perhydrol und Reduktionsmitteln, wie z.B. Hydrazin, eine starke Chemilumineszenz. Intensitäts-Zeitkurven sind eng mit dem chemischen Umsatz verknüpft: Eine zunächst langsam anlaufende Reaktion ist verbunden mit nur einer schwachen Lichtemission, durch zunehmende Wärmefreisetzung folgt Selbsterregung des Systems und steiler Anstieg der Lumineszenz bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung. Nach Abreaktion der Substanzen nimmt die Lichtemission wieder ab. Experimente dieser Art haben, da sich das System in einem dauernden Ungleichgewicht befindet, bezüglich Aussagen über Reaktionskinetik nur einen beschränkten Wert. Wesentlich interessanter ist es, die Empfindlichkeit der hier verwendeten Apparatur zur Untersuchung von weniger heftig ablaufenden Oxydationsreaktionen auszunutzen. So stellt man bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Alkohole eine geringe Lichtemission fest.

* Es ergeben sich Photonenraten, die um den Faktor 50-100 größer sind, als bei Autoxydationsreaktionen beobachtet werden, d.h. beide Abschätzungen stimmen größenordnungsmäßig überein.

Alle Beobachtungen über "schwache" Chemilumineszenzen legen die Vermutung nahe, daß es sich vielleicht um einen einheitlichen Mechanismus handelt, zumal die Anwesenheit von Sauerstoff in der Form von Peroxyden oder auch in molekularer Form notwendig zu sein scheint. Dies wird im Falle des Narkoseäthers, der eine besondere Reinheit bezüglich Peroxydgehalt aufweist, besonders deutlich. Durch bestimmte Vorsichtsmaßnahmen* wird die bekannte Autoxydation [36] verhindert. Proben dieses "sauberen" Äthers zeigen im Experiment keine Lumineszenz, während bereits Lichteinwirkung und Sauerstoffeinfluß von einigen Stunden eine stationäre Lichtemission verursachen. Die zur Anregung der Lumineszenz erforderliche Energie könnte im Falle des Wasserstoffperoxyds durch folgende Reaktionen geliefert werden:



d.h. man hätte es analog der Hypothese von WASSILEW mit einer Rekombination zwischen sauerstoffenthaltenden Radikalen zu tun. Über die Größe der freiwerdenden Energie bei Vereinigung von Peroxyradikalen, wie sie bei der Autoxydation in organischen Substanzen entstehen, ist nichts bekannt. Nach WASSILEW können Reaktionen der allgemeinen Form (VI,6) die Anregungsenergie für eine Lumineszenz liefern.

Die spektrale Verteilung des Lichts müßte Aussagen über Reaktionsenthalpien und angeregte Zustände zulassen. Auf Grund der Sauerstoffabhängigkeit der Reaktion könnte man zunächst im Molekül O_2 das chemilumineszenzfähige System vermuten. Da vom Sauerstoffmolekül jedoch keine Emissionslinien im sichtbaren Teil des Spektrums bekannt sind, glaubt STAUFF, in einem van der WAALS-Komplex der Form $(\text{O}_2)_2$ das anregungsfähige Aggregat gefunden zu haben, da dieses schwache Absorptionslinien im untersuchten Spektralbereich entsprechend Singlett-Triplett Übergängen besitzt [97-99]. Durch Kombination von $^1\Sigma$ und $^1\Delta$ Zuständen zum $^3\Sigma$ Triplettzustand ergeben sich 630, 578, 534, 478, 382 und 345 nm als mögliche Wellenlängen. Damit könnte nun sehr einfach die unterschiedliche spektrale Verteilung des Lichtes bei den Versuchen von STAUFF oder auch in dieser Arbeit erklärt werden, wobei eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen einem größeren Energie-

* Aufbewahrung in gefüllten, braunen in schwarzes Papier gehüllten, gegen Luftzutritt versiegelten Flaschen.

umsatz bei den chemischen Reaktionen entsprechen würde. So ließe sich für die Rekombination von Peroxyradikalen des Ölsäure-n-butylesters eine grobe Abschätzung der Reaktionsenthalpie mit 61 kcal/mol entsprechend einer mittleren Wellenlänge von 465 nm (stärkere Anregung von 478 gegenüber 382 nm) gewinnen. Für die Versuche mit Tokerol ergibt sich ein Wert von 65 kcal/mol entsprechend 435 nm (stärkere Anregung von 382 gegenüber 478 nm). Die Möglichkeiten für die Bildung eines $(O_2)_2$ - Komplexes sind jedoch äußerst gering. Bei der Rekombination von Peroxyradikalen ist auf Grund der gefundenen Peroxyde die Reaktion (VIII,4) $RO_2\cdot + \dot{RO}_2 \longrightarrow RO_2R' + O_2$ sehr wahrscheinlich. Die freiwerdende Energie wird von einem oder beiden Reaktionsprodukten aufgenommen, wobei ein energiereiches O_2 -Molekül wenig Neigung zeigen wird, sich mit einem zweiten womöglich angeregten Sauerstoff zu einem van der Waals-Komplex zu assoziieren. Dies würde zwar die geringen Quantenausbeuten erklären, wobei allerdings auch folgende wenig wahrscheinliche Reaktion nicht ausgeschlossen werden darf: (VIII,5) $2 RO_2\cdot \longrightarrow R_2 + (O_2)_2$, d.h. Vereinigung von zwei Peroxyradikalen unter Abspaltung ihres Sauerstoffs mit anschließender Vereinigung zum angeregten $(O_2)_2$ -Komplex.

Eine ganz andere Möglichkeit besteht noch in einem Transfer der Reaktionsenergie auf die gebildeten RO_2R -Moleküle. Unterschiedliche Spektren lassen sich dann mit der Anregung verschiedener Peroxyde erklären. Es muß aber immer die verhältnismäßig große Instabilität vieler Reaktionsprodukte berücksichtigt werden, so daß größere Energiebeträge eine Dissoziation bewirken und damit unter Umständen gar nicht aufgenommen werden können. So ließe sich die Lumineszenz nach Licht- und Röntgenstrahlung mit der Bildung von angeregten Peroxyd-Bruchstücken erklären, wobei durch einen Käfigeffekt eine vollständige Trennung verhindert wird. Mit einer Rekombination nach Beendigung der Strahleneinwirkung wären gleichzeitig die bimolekulare Abklingkurve sowie die lineare Dosisleistungsabhängigkeit der Intensitätsspitze plausibel.

Bei höheren Temperaturen sind van der Waals-Komplexe instabil, und ihre Bildung ist unmöglich. Man sollte deshalb bei Temperaturerhöhung nach einem Anstieg wieder eine Abnahme der Lumineszenz erwarten. Nach Abschluß dieser Arbeit wurde eine weitere russische Veröffentlichung bekannt, in der schwache Chemilumineszenzen bei Versuchen an biologischen Objekten beschrieben werden [103]. Hier wird nach

Überschreiten einer Temperatur von 60°C in untersuchtem Leberhomogenat ein scharfer Abfall der Lichtintensität festgestellt, der einer thermischen Zerstörung von Peroxyden zugeschrieben wird. Dieser Effekt ist jedoch bei der Autoxydation von Ölsäure-n-butylester nicht zu finden. Eine Temperaturerhöhung unter größter Vorsicht (aus Gründen der Apparaturstabilität) bis 77°C ergibt weiterhin eine exponentielle Zunahme der Lichtemission. Diese Diskrepanz deutet vielleicht auf eine größere Stabilität der Peroxyde im System Ölsäure-n-butylester hin, eine weitere Verfolgung der Temperaturabhängigkeit ist zur Klärung jedoch notwendig.

Da sowohl in den Experimenten von STAUFF als auch hier im UV keine Lichtemission nachgewiesen werden kann, bleiben die Versuchsergebnisse von AUDUBERT zunächst ungeklärt. Nachdem sich auch die Lumineszenz des Glases, wie in Kap. VII gezeigt, jedenfalls nicht signifikant bis zu Wellenlängen von 240 nm erstreckt (entsprechend der Auslöseenergie der früher verwendeten Lichtzählrohre), darf ein Meßeffekt auf Grund einer Aufheizung der Glasgefäße während des Ablaufs der untersuchten chemischen Reaktionen ausgeschlossen werden.

Die Bemerkungen über die Einwirkung ionisierender Strahlung auf organische Verbindungen im Laufe dieser Arbeit sollen nun abschließend noch einmal zusammengefaßt werden. Die autokatalytischen Kettenreaktionen bei der Oxydation von organischen Verbindungen laufen bei Zimmertemperatur meist nur sehr langsam ab. Strahlung ist in der Lage, bis zu einem gewissen Grade den Umsatz zu beschleunigen. Doch schon bei geringen Dosisleistungen überwiegt wegen der endlichen Reaktionskonstante das Angebot an möglichen Kettenstartern die Kettenabbrüche durch Rekombination. Die Vorstellungen der klassischen Reaktionskinetik scheinen auch bei höheren Dosisleistungen zunächst noch gültig zu sein; Abweichungen lassen sich mit der Annahme einer "Verschwendung" von strahleninduzierten Radikalen verstehen.

Bei sehr hohen Intensitäten sind nach den Versuchen von BACH die Verhältnisse jedoch unübersichtlicher. Noch nicht näher bekannte direkte Strahlenwirkungen, vielleicht infolge der größeren lokalen Energiedichten, drängen die Bedeutung der Kettenreaktion zurück.

Die Bestrahlungsexperimente in dieser Arbeit, die mit einer maximalen Dosisleistung von 1675 r/min durchgeführt werden, zeigen, daß nach einer Induktionsperiode eine Kettenreaktion eingeleitet wird, wobei bei ausreichendem Sauerstoffangebot nach sehr langen Bestrahlungszeiten mit einem neuen stationären Zustand der Lumineszenz unter

Strahleneinwirkung, d.h. stationärem Umsatz, gerechnet werden darf. Aus der Anlage der Versuche heraus und unter Zugrundelegung der Hypothese von WASSILEW werden die Ansichten von DURUP über den Mechanismus der Strahlenwirkung bestätigt, die von BACH damit jedoch nicht widerlegt.

Die Frage, ob die Versuche dieser Arbeit weitere Schlußfolgerungen zulassen, soll hier noch kurz angeschnitten werden. Die übliche Angabe von G-Werten in strahlenchemischen Arbeiten mit organischen Substanzen ist aus unterschiedlichen Gründen nicht möglich:

1. Es müssen dazu solche Systeme untersucht werden, die entweder besonders rein oder deren Zusammensetzung genau bekannt ist.
2. Wird die Chemie des Systems bereits ohne Bestrahlung durch eine ablaufende Kettenreaktion beherrscht, so lassen sich G-Werte nur dann vernünftig bestimmen, wenn mit Dosen und Dosisleistungen bestrahlt wird, bei denen der autokatalytische Prozeß vernachlässigt werden kann.
3. Die absorbierten Energien, außer in speziellen organischen Systemen, müssen in den meisten Fällen größer als 10 krad sein, bevor ein chemischer Nachweis der Strahlenwirkung möglich ist. Dies gilt in besonderem Maße für die Untersuchung auf gebildete Peroxyde.

Zur Bestimmung von kinetischen Daten, wie Reaktionskonstanten, Kettenlängen und Induzierungsraten ist eine absolute Bestimmung der Photoneausbeute der untersuchten Reaktionen notwendig. Dies kann aber nur mit chemischen Methoden gelingen, da in den ableitbaren Beziehungen diese Größe immer in Kombination mit den anderen, quantitativ wenig bekannten Werten auftritt.

Die vorliegende Arbeit kann also nur einen Bruchteil zur Klärung der Strahlenwirkung auf organische Systeme beitragen, doch lassen diese ersten Ergebnisse hoffen, daß nach Verfeinerung der Methode in chemischer und physikalischer Hinsicht mit Hilfe der Chemilumineszenz weitere Informationen gewonnen werden können.

Vor allem der Versuch in vitro mit Tokopherol zeigt, daß diesem neuen Meßverfahren auch in der Strahlenbiologie eine Bedeutung zukommt. TARUSOW und andere russische Forscher [103] berichten von ersten in vivo-Versuchen, deren z. T. überraschende Resultate allerdings erst dann sauber interpretiert werden können, wenn die Vorgänge der Lichtentstehung bei einfacheren organischen Systemen besser verstanden werden.

IX. Zusammenfassung

Die Autoxydation vieler organischer Verbindungen wird von einer schwachen Chemilumineszenz begleitet, deren Intensität bei Zimmertemperatur in der Größenordnung 10^3 Photonen/ cm^3 sek liegt. Die Erfassung dieser kleinen Lichtmengen stellt ein Meßproblem dar, das in der vorliegenden Arbeit diskutiert wird und mit der Konstruktion einer Apparatur zur "Lichtquantenzählung" eine mögliche Lösung erfährt. Der Einfluß von Licht und ionisierender Strahlung sowie verschiedenen Chemikalien auf die autokatalytische Kettenreaktion bei der Oxydation von Estern ungesättigter Fettsäuren und damit auf den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz läßt einige kinetische Aussagen über die untersuchten Systeme zu. Die Temperaturabhängigkeit der Lichtemission gestattet die Berechnung von Aktivierungsenergien, die ungefähre Bestimmung des Spektrums Angaben über Reaktionsenthalpien. Die Versuchsergebnisse stützen die Hypothese über strahleninduzierte freie Radikale und gleichzeitig die Gültigkeit des klassischen Mechanismus der Kettenreaktion im untersuchten Dosisleistungsbereich. Auf Möglichkeiten des neuen Meßverfahrens bei der Behandlung von Problemen in der Strahlenbiologie wird hingewiesen.

X. Literaturverzeichnis

1. HARVEY, E.N.: A history of luminescence
Philadelphia 1957
2. PRINGSHEIM, P. u. VOGEL, M.: Lumineszenz von Flüssigkeiten und
festen Körpern
Weinheim 1951
3. BOYLE, R.: Experiments concerning the relation between light
and air in shining wood and fish
Phil. Trans. 2/581/1668
4. DUBOIS, R.: La vie et la lumière
Paris 1914
5. Mc ELROY, W.D. u. GREEN, M.: Enzymatic properties of bacterial
luciferase
Arch.Biochem.Biophys.: 56/240/1955
6. STREHLER, B.L. u. CORMIER, M.: Factors affecting the luminescence
of cell-free extracts of luminous bacterium
Arch.Biochem.Biophys. 47/16/1953
7. Mc ELROY, W.D. u. GLASS, B.: Light and Life
Baltimore 1961
8. STREHLER, B.L. u. CORMIER, M.: Kinetic aspects of the bacterial
luciferin-luciferase reaction in vitro
Arch. Biochem. Biophys. 53/138/1954
9. HUG, O. u. WOLF, I.: Das Verhalten eines Fermentsystems unter und
nach Röntgenbestrahlung
Strahlentherapie Sonderbd. 35/209/1954
HUG, O. u. WOLF, I.: Kinetics of open systems applied in radia-
tion biology in
Progress in Radiobiology, Edinburgh 1956
HARDER, D. u. HUG, O.: Über die Wirkung von Elektronenstrahlen auf
das reaktionskinetische Verhalten eines Ferment-
systems
Strahlentherapie 106/245/1958
10. STREHLER, B.L. u. TOTTER, J.R.: Fire fly luminescence in the
study of energy transfer mechanisms
Arch. of Biochem. 40/28/1951
11. CORMIER, M. u. TOTTER, J.R.: Quantum efficiency determinations on
components of the bacterial luminescence system
Biochem. Biophys. Acta 25/229/1957
12. REID, G. : Excited states in chemistry and biology
London 1957
13. TRAUTZ, M.: Studien über Chemilumineszenz
Z. phys. Chemie 53/1/1905
14. KAUTSKY, H. u. NEITZKE, P.: Spektren emissionsfähiger Stoffe bei
Erregung durch Licht und durch chemische Reaktionen
Z. für Physik 31/60/1925
15. DREW, H.D.K.: Chemiluminescence in the oxydation of certain
organic substances
Trans. Faraday Soc. 35/207/1939
16. WEISS, J.: Oxydation and chemiluminescence
Trans. Faraday Soc. 35/219/1939
17. ANDERSON, R.S.: Chemiluminescence in aqueous solutions
Ann. N.Y. Acad. Sc. 49/337/1948

18. HUNTRESS, E.H. u. a.: The preparation of 3-aminophthalhydrazide for use in the demonstration of chemiluminescence
J. Am. Chem. Soc. 56/241/1934
19. WILHELMSEN, A. u.a.: Kinetics of chemiluminescence of the 2,3-dihydrophthalazin-1,4-diones in
The luminescence of biological systems
Washington D.C. 1955
20. MAYNEORD, B. u.a.: Hydrogen peroxide yields in x-irradiated aqueous solutions: A sensitive method based on hydrazid chemiluminescence
Rad.Res. 3/379/1955
21. BERGSTERMANN, H.: Die Chemilumineszenz von Luminol unter Einwirkung ionisierender Strahlung und ihre Beeinflussung durch Strahlenschutzmittel
Strahlentherapie 98/474/1955
22. AUDUBERT, R.: Die Emission von Strahlung bei chemischen Reaktionen
Angew. Chemie 51/153/1938
AUDUBERT, R.: Emission of ultra-violet rays by chemical reactions
Trans. Faraday Soc. 35/197/1939
23. GURWITSCH, A.u.E.: Die mitogenetische Strahlung
Verlag VEB Gustav Fischer, Jena 1959
24. RAJEWSKY, B.: Eine neue Meßanordnung für kleinste Lichtintensitäten
Strahlentherapie 39/194/1931
25. WASSILEW, R.F. u.a.: Induzierung von Oxydationsreaktionen durch Ozon beim Isodekan verbunden mit einer Chemilumineszenz (russ.)
Dokl. Akad. Nauk 124/1258/1959
26. WASSILEW, R.F. u.a.: La chimiluminescence des processus chimiques lents
Journ. Chimie Physique 57/615/1960
27. WASSILEW, R.F. u.a.: Über das Wesen chemilumineszierender Verbindungen und die Oxydation mit molekularem Sauerstoff (russ.)
Dokl. Akad. Nauk 142/615/1962
28. WASSILEW, R.F. u.a.: Secondary Processes in chemiluminescent solutions
Nature 196/668/1962
29. WASSILEW, R.F. u.a.: Chemiluminescence and oxydation
Nature 194/1276/1962
30. WASSILEW, R.F.: Kinetik der Chemilumineszenz und Untersuchung der Oxydation von Kohlenwasserstoffen (russ.)
Dokl. Akad. Nauk 144/143/1962
31. TARUSOW, B.N.: Detection of very low intensity radiation from animal tissues, their mechanism and kinetics
Abstracts of Contributed Papers
Int. Biophys. Congr. Stockholm 1961
32. TARUSOW, B.N.: Study of a very weak spontaneous luminescence of animal cells
Biophysics 6/541/1961

33. TARUSOW, B.N.: Radical determination by luminescence
Vortrag: 2nd.
Int. Congr. of Rad. Res. Harrogate 1962
34. STAUFF, J. u. SCHMIDKUNZ, H.: Chemilumineszenz von Oxydations-
reaktionen I.
Zeitschrift phys. Chemie 33/274/1962
35. STAUFF, J. u. RÜMMLER, G.: Chemilumineszenz von Oxydations-
reaktionen II.
Zeitschrift phys. Chemie 34/67/1962
36. STAUFF, J. u. SCHMIDKUNZ, H.: Chemilumineszenz von Oxydations-
reaktionen III.
Zeitschrift phys. Chemie 35/295/1962
37. STAUFF, J. u. SCHMIDKUNZ, H.: Weak chemiluminescence of oxyda-
tion reactions
Nature 198/281/1963
38. LEA, D.E.: Actions of radiation on living cells
Cambridge 1961
39. BACQ, Z.M. u. ALEXANDER, P.: Fundamentals of radiobiology
Pergamon Press Oxford 1961
40. AUGUSTINE, L.G. u.a.: Radiation effects at the macromolecular
level
Rad. Res. Suppl. 2/19/1960
41. EKLUND, S.: Biological effects of ionizing radiation at the
molecular level
IAEA, Proceeding Series, Wien 1962
42. EBERT, M. u. HOWARD, A.: Radiation effects in physics chemistry
and biology
Proceedings of the Second International Congress
of Radiation Research, Harrogate 1962
North Holland P.C., Amsterdam 1963
43. UNITED NATIONS: Chemical Effects of Radiation
Proceedings 2nd Int. Conf. Vol. 29/1958
44. BACH, N.A.: Arbeiten über Strahlenchemie
Akademie Verlag Berlin 1960
45. HART, E.J.: Water
Nucleonics 19/Nr.10,45/1961
46. INGRAM, D.J.E.: Free radicals as studied by electron spin
resonance
London 1958
47. HAUSSER, K.H.: Detection and identification of long-lived
radicals
Rad. Res. Suppl. 2/480/1960
48. ZIMMER, K.G. u.a.: Elektron-Spin-Resonanzen in bestrahlten
Bakteriophagen und deren Bestandteilen
Strahlentherapie 120/161/1963
49. WATERS, W.A.: Chemistry of free radicals
Oxford Univ. Press N.Y. 1948
50. USATI, A.F. u.a. Verwendung der ESR zur Beobachtung von Radi-
kalen in Proteinen unter Bestrahlung, zugehörige
kinetische Gesetze (russ.)
in [41]

51. KALLMANN, H. u. FÜRST, M.: Fluorescence of solution bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids)
Phys. Rev. 79/857/1950
52. WIPPLER, C.: Irradiation mechanism in polyvinylchloride
Nucleonics 18/Nr.8,68/1960
53. CHARLESBY, A. u. KOPP, P.M.: Radiation protection in aqueous polymer solutions
Int. J. Rad. Biol. 5/521/1962
54. CONTRERAS, G. u.a.: Effects of ionizing radiations on nucleic acids and nucleoproteine
in [41]
55. DURUP, M. u. J.: Peroxidation of organic compounds induced by ionizing radiations
in [43]
56. DURUP, M.: Peroxidation radiochimique du cumene
in [57]
57. HAISSINSKY, M.: Organic peroxides in radiobiology
Pergamon Press London 1958
58. SCHOLES, G. u. WEISS, J.: Organic hydroxy-hydroperoxydes formed under irradiation
Nature 185/305/1960
59. FEINSTEIN, R.N.: Implications of organic peroxides in radiobiology
Rad. Res. Suppl. 3/1963
60. OKADA, S.: Formation of hydroperoxides from certain amino acids and peptides in aqueous solutions by irradiation in the presence of oxygen
in [57]
61. WALLING, C.: Chemistry of the organic peroxides
in [59]
62. PAQUOT, C.: Les peroxydes dans le domaine des corps gras
in [57]
63. SINGH, B.B. u.a.: Role of chemical composition of biological material on the production and decay of radiation induced free radicals and their identification
in [41]
64. ALEXANDER, P. u. ORMEROD, M.G.: Repair of the primary chemical lesion, a unitary hypothesis for radiosensitization by oxygen and protection by sulphhydryl compounds
in [41]
65. HORGAN, V.J. u.a.: Toxicity and chemistry of autoxidised squalene and linoleic acid, and of simple peroxides in relation to toxicity of radiation
in [57]
66. McCAY, P.B. u.a.: Lipid peroxide in livers of irradiated rats
Nature 198/98/1963
67. HORGAN, V.J. u. PHILPOT, J.St.L.: Peroxide-like substance in alarmed mice
Nature 192/662/1961

68. BARBER, A.A.: Lipid peroxide formation in normal and irradiated rat tissue homogenates
2nd Int. Rad. Res. Harrogate 1962
69. GAISCH, H.: Schnellverfahren zur Dosisvermittlung am vorge-mischten, tiefgefrorenen und bestrahlten Hühnerei
Atompraxis 9/236/1963
70. BERNHEIM, F.: Biochemical implications of pro-oxidants and antioxidants
in [59]
71. WHEELER, D.H.: Peroxide formation as a measure of autoxidative deterioration
Oil and Soap 9//89/1932
72. FARMER, E.H.: α -methylenic reactivity in olefinic and polyolefinic systems
Trans. Faraday Soc. 38/340/1942
73. FARMER, E.H.: The course and mechanism of autoxydation reactions in olefinic and polyolefinic substances including rubber
Trans. Faraday Soc. 38/349/1942
74. FARMER, E.H.: Ionic and radical mechanisms in olefinic systems with special reference to processes of double-bond displacement, vulcanisation and photogelling
Trans. Faraday Soc. 38/365/1942
75. MORELL, R.S.: The autoxydation of drying oils
Trans. Faraday Soc. 38/362/1942
76. HENDERSON, J.: Some aspects of the rate of reaction of oleic acid with oxygen
J. phys. chem. 46/670/1942
77. BATEMAN, L.: Olefin oxidation
Quart. Revs. 8/147/1954
78. INGOLD, K.U.: Inhibition of the autoxydation of organic substances in the liquid phase
Chem. Revs. 61/563/1961
79. KOZLOW, Y.P. u. TARUSOW, B.M.: Radical determination by polymer grafting in irradiated cells
2nd Int. Congr. Rad. Res. Harrogate 1962
80. RODDA, S.: Photoelectric multipliers
McDonald, London 1953
81. ENGSTROM, R.W.: Multiplier characteristics
J.O.S.A. 37/420/1947
82. HARTMANN, E. u. Bernard, D.: Fotovervielfacher
Akademie Verlag Berlin 1957
83. SHARPE, J. u. THOMSON, E.E.: Photomultiplier tubes and scintillation counters
EMI Document CP 154/1958
84. SOMMER, A. u. TURK, W.E.: New multiplier phototubes of high sensitivity
J. Scint. Instr. 27/113/1950

85. SHARPE, J.: Photoelectric cells and photomultipliers
Electronic Technology June 1961
 86. SHARPE, J.: Progress in PM-tubes
IRE Trans. Nuc. Sc. NS 7/1960
 87. SHARPE, J. u. STANLEY, V.A.: The development of photo multiplier
tubes for tritium counting
EMI Document CP 5303/1961
 88. BAICKER, J.A.: Dark current in photomultipliers
IRE Trans. Nuc. Sc. NS 7/74/1960
 89. COLEMAN, E.F.: Cooling photosensitive cells
Electronics: 19/220/1946
 90. ANDERSON, W.: A standard light source of very low intensity
based on the CERENKOV-effect.
Brit. J. Applied Physics 5/53/1954
 91. MURRAY, R.B. u. MANNING, J.J.: Response of end-window MPT as
function of temperature
IRE Trans. Nuc. Sc. NS 7/80/1960
 92. PATRICK, W.A. u. WAGNER, H.B.: Method for complete deoxygenation
of water
Analyt. Chem. 21/752/1949
 93. YOKOTA, R. u. a.: High sensitivity silver-activated phosphate
glass for the simultaneous measurement of
thermal neutrons, γ - and/or β -rays.
Health Physics 5/219/1961
 94. HINE, J.: Physical Organic Chemistry
New York 1956
 95. AMELING, W.: Aufbau und Wirkungsweise elektronischer Analog-
rechner
Braunschweig 1963
 96. SCHMITZ, E.: Über Autoxydationsvorgänge und organische Peroxyde
Sitzungsber. d. DAdW Berlin, Klasse für Chemie
Geologie, Biologie 2/1962
 97. BILINGTON, E.: Phosphorescence mechanisms
Phys. Rev. 120/697/1960
 98. KASHA, M.: Phosphorescence and the role of the triplett-
state in the electronic excitation of complex
molecules
Chem. Rev. 41/401/1947
 99. WILKINSON, F. u. SMITH, E.B.: Stimulated singlett-triplett
transitions in organic phosphors
Nature 199/691/1963
- Weitere Literaturangaben zu vorliegender Arbeit:
100. BEHRENS, H. u. a.: Lightemission during the neutralization
reaction in presence of a chemiluminescent radical
indicator
Nature 199/595/1963

101. BOWEN, H.J.M. u. THICK, J.: Effects of ionizing radiations on seeds
IAEA Wien 1961, Seite 75
102. HEAD, J.F.: The irradiation-induced autoxidation of linoleic acid
Science 115/470/1952
103. POLIWODA, A.I. u. SEKOMOWA, E.M.: Über eine sehr schwache Lumineszenz (450-700 nm) lebender und homogener Leber in normalem Zustand und nach Bestrahlung (russ.)
Radiobiologiya 2/80/1962
Engl. Übersetzung AEC-tr-5433 Radiobiology, S.1.

Lebenslauf.

Am 9. Juni 1935 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Fritz Höfert und seiner Ehefrau Antonia geb. Krampe in Essen/Ruhr geboren. Auf Grund der Kriegsereignisse war mein Besuch der Volksschule einem häufigen Wechsel unterworfen. Seit April 1947, als meine Familie nach Hamburg übersiedelte, besuchte ich das Gymnasium in Hamburg-Poppenbüttel, wo ich im Februar 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Nach einem halbjährigen Industriepraktikum, wie es für Studienanfänger an Technischen Hochschulen vorgeschrieben ist, begann ich im WS 54/55 mit dem Studium der Physik an der Universität Hamburg, studierte anschließend in Tübingen (SS 55 bis SS 56) und bestand nach weiteren zwei Semestern an der Universität Göttingen (WS 56/57 und SS 57) Anfang November 1957 das Vorexamen.

Mein weiteres Studium schloß ich im Dezember 1960 an der Universität München mit der Diplomprüfung für Physik ab. Die Arbeit mit dem Thema: "Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Kontrastübertragungstheorie bei der Abbildung mit Röntgenstrahlen" wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. Schober, Direktor des Instituts für medizinische Optik der Universität München, durchgeführt.

Seit Februar 1961 bin ich als Assistent am Institut für Strahlenschutzforschung, Zweigniederlassung der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe, in Neuherberg bei München unter Leitung von Prof. Dr. Hug mit Problemen der Weichstrahldosimetrie, der Relativen Biologischen Wirksamkeit (RBW) verschiedener Strahlenarten und der strahleninduzierten Lumineszenz beschäftigt.

